



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Promieniotwórczość naturalna wód źródłanych uzdrowisk południowej Polski

Author: Beata Kozłowska

Citation style: Kozłowska Beata. (2009). Promieniotwórczość naturalna wód źródłanych uzdrowisk południowej Polski. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



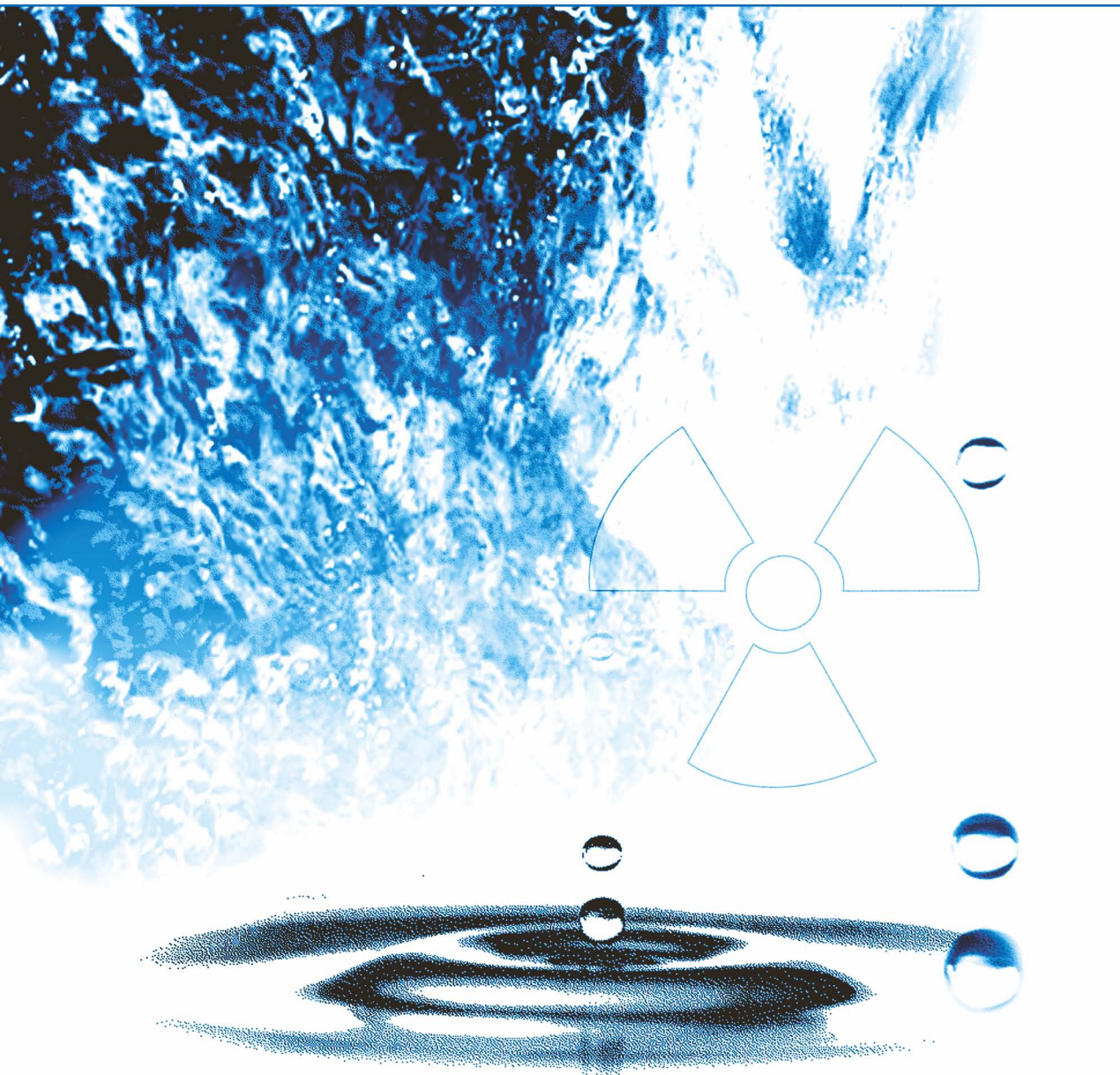
Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Beata Kozłowska

Promieniotwórczość naturalna wód źródlanych uzdrowisk południowej Polski



**Promieniotwórczość naturalna
wód źródłanych
uzdrowisk południowej Polski**



NR 2644

Beata Kozłowska

Promieniotwórczość naturalna wód źródlanych uzdrowisk południowej Polski



Redaktor serii: Fizyka
Władysław Borgieł

Recenzenci
Karol Monkos
Anna Pazdur

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:
Śląska Biblioteka Cyfrowa
www.sbc.org.pl

Spis treści

Wstęp	9
-----------------	---

Promieniotwórczość naturalna w środowisku

1. Promieniotwórczość pierwiastków	17
1.1. Naturalne szeregi promieniotwórcze w przyrodzie	18
1.2. Równania Batemana dla rodzin izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra	22
1.3. Równania Batemana dla rodziny izotopu ^{222}Rn	29
2. Wybrane radionuklidy pochłaniane przez organizmy żywe	32
2.1. Krótka charakterystyka badanych radionuklidów	32
2.1.1. Radon	32
2.1.2. Rad	33
2.1.3. Uran	34
2.2. Zarys geochemii badanych radionuklidów w skorupie ziemskiej i w wodzie	36
2.2.1. Radon	36
2.2.2. Rad	39
2.2.3. Uran	41
2.3. Równowaga promieniotwórcza w środowisku naturalnym	43
3. Dawki promieniowania	45
3.1. Rodzaje dawek promieniowania	45
3.2. Roczne dawki efektywne	47
3.3. Efektywna dawka obciążająca	48

Stosowane metody pomiarowe

4. Spektrometria α	54
4.1. Przygotowanie źródła α -spektrometrycznego	54
4.2. Pomiar promieniowania α z zastosowaniem detektora półprzewodnikowego	60

5. Technika ciekłoscyntylacyjna	65
5.1. Przygotowanie próby do pomiaru	67
5.2. Pomiar aktywności techniką ciekłoscyntylacyjną	70
6. Spektrometria γ	75
6.1. Przygotowanie próby do pomiaru	76
6.2. Pomiar promieniowania γ z zastosowaniem detektora półprzewodnikowego Ge(Li)	77
7. Technika spektrometrii mas	83
8. Przegląd metod analitycznych oznaczania radionuklidów naturalnych w wodzie	90
8.1. Radon	90
8.2. Rad	92
8.3. Uran	97
9. Metody oznaczania radionuklidów naturalnych w wodzie stosowane w pracy	100
9.1. Pobór prób w środowisku	100
9.2. Metody analityczne	103
9.2.1. Oznaczanie ^{222}Rn	103
9.2.2. Oznaczanie $^{226,228}\text{Ra}$	106
9.2.3. Oznaczanie $^{234,235,238}\text{U}$	109
10. Poszukiwanie uproszczonej metody radiochemicznej pomiaru izotopów U i Ra	114
10.1. Zastosowanie dysku U/Ra	115
10.2. Budowa dysku U/Ra	116
10.3. Otrzymywanie źródła α -spektrometrycznego na dysku U/Ra	117
10.4. Kalibracja dysków U/Ra	119
10.5. Test metody	122

Badania prowadzone w latach 1998–2007

11. Teren objęty badaniami własnymi	127
11.1. Klasyfikacja wód podziemnych	127
11.2. Wody podziemne Sudetów	131
11.3. Wody podziemne Karpat	134
11.4. Tereny poboru i charakterystyka prób wody naturalnej	136
12. Wyniki badań własnych	146
12.1. Pobór prób	146
12.2. Ocena dokładności metod pomiarowych	147
12.3. Stężenie aktywności pierwiastków promieniotwórczych w wodach źródłanych Sudetów	148
12.3.1. Stężenia aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra	154
12.3.2. Izotopy ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U w wodach Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czarniawa	160

12.4. Stężenie aktywności pierwiastków promieniotwórczych w wodach źródłanych Karpat Zewnętrznych	163
12.4.1. Stężenia aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra	168
12.5. Korelacje pomiędzy badanymi radionuklidami szeregu uranowego i torowego	171
12.6. Transfer radionuklidów w środowisku woda — skała	180
12.6.1. Współczynnik transferu	181
12.6.2. Uzdrowisko Świeradów — Czarniawa jako typowy przykład budowy geologicznej jednostek krystaliniku sudeckiego	182
12.6.3. Naturalne radionuklidy ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U w skałach	184
12.6.4. Współczynniki transferu radu i uranu w środowisku skała — woda	187
12.7. Równowaga promieniotwórcza radionuklidów w badanym środowisku Sudetów i Karpat Zewnętrznych	193
13. Roczne dawki efektywne od spożywanych radionuklidów	196
13.1. Zastosowanie wód podziemnych	196
13.2. Obowiązujące w Polsce akty prawne	197
13.3. Klasyfikacja radonowych wód podziemnych	199
13.4. Radonowe wody „lecnicze” na terenie Polski	200
13.5. Roczne dawki efektywne od radonu i radu wchłanianych drogą pokarmową	202
13.6. Roczne dawki efektywne pochodzące od radonu wchłanianego drogą oddechową	212
13.7. Roczne dawki efektywne pochodzące od uranu	215
13.8. Roczne dawki efektywne pochodzące od spożywanej wody w Polsce	217
13.9. Roczne dawki efektywne pochodzące od spożywanej wody w Europie	219
14. Gromadzenie się radionuklidów w organizmie i rekomendowane limity dawek	222
14.1. Limity dawek pochodzące od radonu	224
14.2. Limity dawek pochodzące od radu	226
14.3. Limity dawek pochodzące od uranu	228
14.4. Dozymetryczna (długoterminowa) interpretacja badań	229
15. Podsumowanie	233
Literatura	237
Summary	251
Zusammenfassung	253

Wstęp

W ostatnim dziesięcioleciu znacznie wzrosło spożycie wód mineralnych w Polsce. Fakt ten spowodował konieczność podjęcia poszukiwań nowych źródeł wody dla celów spożywczych oraz leczniczych. Przydatność wód mineralnych do celów konsumpcyjnych ocenia się na podstawie zawartych w nich kationów (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , Se^{2+}) i anionów (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-), pomijając całkowicie szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym pierwiastki promieniotwórcze. Są one obecne zarówno w glebie i skałach, jak i w wodzie i powietrzu, a tym samym również w roślinach, ciele zwierząt i ludzi. Naturalnie występujące radionuklidy, obecne m.in. w wodzie, pochodzą głównie z trzech osobnych szeregów promieniotwórczych (^{235}U , ^{238}U i ^{232}Th). Najdłużej życiowym pierwiastkiem jest tor ^{232}Th z czasem połowicznego zaniku wynoszącym $1,405 \cdot 10^{10}$ lat. Protoplastą ^{232}Th był niewystępujący już w przyrodzie w stanie naturalnym uran ^{236}U , którego czas połowicznego zaniku wynosi $2,342 \cdot 10^7$ lat. Drugim w kolejności najdłużej życiowym pierwiastkiem jest uran ^{238}U ($4,468 \cdot 10^9$ lat). Czas połowicznego rozpadu protoplasty trzeciego szeregu, promieniotwórczego uranu ^{235}U , wynosi $7,038 \cdot 10^8$ lat. Wymienione szeregi promieniotwórcze są źródłem 12 pierwiastków, reprezentowanych przez 43 izotopy promieniotwórcze. Dodatkowo woda może zawierać, powstające w górnej atmosferze, radionuklidy kosmogenne, tj.: ^3H , ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , a także radioaktywny potas ^{40}K , którego stężenie aktywności zawsze pozostaje w stałym stosunku (0,012%) do potasu stabilnego ^{39}K . Ponadto można w niej znaleźć rubid ^{87}Rb , odkryty na drodze analizy widmowej pozostałości uzyskanych po odparowaniu pewnych wód mineralnych, a także samar ^{147}Sm , którego najbogatszym źródłem są piaski monacytowe.

Izotopy radu, uranu oraz radon zajmują szczególne miejsce pod względem szkodliwości dla człowieka będąc, z wyjątkiem β -promieniotwórczego izotopu radu ^{228}Ra , emiterami promieniowania α . Promieniowanie to charakteryzuje się wysoką jonizacją właściwą, a po przedostaniu się do organizmu ludzkiego może powodować poważne konsekwencje zdrowotne w postaci radiacyjnych

uszkodzeń komórek. Pomimo licznych publikacji na temat radonu, w tym kilku autorki tej pracy (Kozłowska i in. 1999a, b; 2001; 2007b; Przylibski i in. 2002a, b; 2004b), z uwagi na znaczący udział, wynoszący około 50% średniej rocznej dawki efektywnej, izotop radonu ^{222}Rn stał się także przedmiotem badań niniejszej monografii. W latach 1998—2007 autorka prowadziła badania jakości wód podziemnych pod względem występującej w nich promieniotwórczości naturalnej. Zakres pracy obejmował badania na obecność izotopów radu, radonu oraz monitoringowo izotopów uranu w podziemnych wodach mineralnych i leczniczych uzdrowisk Sudetów i Karpat Zewnętrznych (Fliszowych). Obszar południowej Polski wybrany został przez autorkę ze względu na bogactwo wód podziemnych spożywanych na co dzień przez mieszkańców i turystów, a także niejednokrotnie butelkowanych przemysłowo i rozprowadzanych na terenie całego kraju. Wyniki badań zostały przeanalizowane pod kątem zgodności z zaleceniami światowych organizacji międzynarodowych zajmujących się wpływem promieniotwórczości na zdrowie człowieka (m.in.: Environmental Protection Agency (EPA), International Commission on Radiological Protection (ICRP), National Academy of Sciences Committee on the Biological Effects of Ionizing Radiation (BEIR), United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation (UNSCEAR)).

Woda podziemna powstaje z opadu atmosferycznego, który infiltruje glebę i podłoże skalne. Ilość deszczu i śniegu, parowanie, czas utrzymywania się mrozu oraz natura gleby mają wpływ na wody podziemne. Część wody deszczowej wyparowuje natychmiast lub przez transpirację, część infiltruje glebę i skały, a część unoszona jest rzekami do morza. Stężenia aktywności radionuklidów naturalnych w wodzie są związane ze stężeniami aktywności uranu (^{238}U i ^{235}U), toru (^{232}Th) i ich produktów rozpadu w glebie oraz w otaczających skałach. Dzieje się tak dlatego, że wody podziemne, reagując z glebą i skałami, uwalniają część rozpuszczonych składników, w zależności od mineralogicznego i chemicznego składu gleby i skał, chemicznego składu wody, stopnia zwiertzenia skał, warunków utleniająco-redukcyjnych (redox) oraz czasu przebywania wody w glebie i otaczającej skale.

Naturalne radionuklidy oraz produkty ich rozpadu są transportowane z wodą podziemną i powierzchniową. W wyniku tego transferu radionuklidy mogą przeniknąć z wody źródlanej (stołowej, mineralnej), wody wodociągowej ze studni głębinowych oraz wody powierzchniowej ze strumieni i rzek do łańcucha pokarmowego, a więc także do organizmu człowieka. Narażenie zdrowia ludzi jest realne, ale stopień zagrożenia nie jest jednoznacznie określony. Jest to spowodowane brakiem wiedzy na temat stężenia aktywności radionuklidów w środowisku, a co za tym idzie — brakiem badań epidemiologicznych określających ryzyko zależne od spożywania radionuklidów z wodą pitną. Wchłonięty przez organizm ^{222}Rn atakuje żołądek (National Research Council 1999). Do dawki efektywnej od wchłoniętego przez drogi pokarmowe radonu

^{222}Rn dochodzi jeszcze wdychany radon znajdujący się w powietrzu w pomieszczeniach zamkniętych, który ze swej natury łatwo uwalnia się w trakcie użytkowania wody. Zainhalowane jądra ^{222}Rn dołączają się do dawki wchłoniętej przez płuca. Długożyciowe radionuklidy, takie jak: ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , podwyższają dawkę, jaką otrzymują: nerki, wątroba, pęcherz moczowy, powierzchnia kości oraz szpik kostny (ICRP67 1993, ICRP69 1995).

Oznaczanie pierwiastków promieniotwórczych w próbach środowiskowych wykonuje obecnie kilka ośrodków badawczych w Polsce, specjalizując się najczęściej w pojedynczych izotopach. Badania takie wymagają wysokich kwalifikacji analitycznych, specjalistycznej aparatury pomiarowej i wykonania czasochłonnej oraz pracochłonnej analizy radiochemicznej próby. Oznaczanie zawartości radu w próbach ciekłych prowadzi, oprócz Zakładu Fizyki Jądrowej i Jej Zastosowań (ZFJiJZ) Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, także Główny Instytut Górnictwa w Katowicach i Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie. Izotopy uranu w próbach stałych i ciekłych badane są w ZFJiJZ, w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, w Centralnym Laboratorium Ochrony Radiologicznej w Warszawie oraz na Uniwersytecie Gdańskim. Oznaczeniami radonu zajmuje się wiele ośrodków w Polsce, oprócz wymienionych m.in. Politechnika Łódzka w Łodzi i Akademia Medyczna w Białymstoku. Długożyciowe izotopy ołowiu ^{210}Pb i polonu ^{210}Po występujące w końcowej części szeregu uranowo-radowego są oznaczane w Polsce bardzo rzadko i nie były przez autorkę analizowane. Pojedyncze publikacje na temat ich zawartości w polskich wodach źródłanych (S k w a r z e c 2003) potwierdzają ich niewielki wkład w dawkę efektywną otrzymywaną przez ludność.

Głównym celem niniejszej pracy było oznaczenie stężeń aktywności izotopów promieniotwórczych radu $^{226,228}\text{Ra}$, radonu ^{222}Rn oraz monitoringowo, na wybranym terenie, izotopów uranu $^{234,235,238}\text{U}$ w wodach podziemnych mineralnych i leczniczych, by móc oszacować roczne i długoterminowe dawki efektywne, jakie ludność terenów południowej Polski otrzymuje, spożywając te wody. Zamiarem autorki było również:

- porównanie uzyskanych wyników dawek efektywnych otrzymywanych w trakcie spożywania wód podziemnych na badanym terenie z wytycznymi międzynarodowymi;
- określenie stopnia korelacji pomiędzy badanymi radioizotopami w próbach wód podziemnych;
- przeanalizowanie zawartości badanych izotopów w wodach podziemnych i skałach towarzyszących na wybranym terenie w celu oszacowania transferu radionuklidów pomiędzy różnymi elementami środowiska;
- opracowanie i wprowadzenie nowej metody pomiarowej, usprawniającej radiochemiczną analizę prób, biorąc pod uwagę czasochłonność i ponoszone koszty.

Niniejsza praca została podzielona na trzy części. Część pierwsza obejmuje zagadnienia promieniotwórczości naturalnej w środowisku, przedstawia wybrane do badań radionuklidy oraz wprowadza pojęcie dawek promieniowania i sposoby ich obliczania.

Część druga monografii prezentuje techniki pomiarowe stosowane w spektrometrii jądrowej, takie jak: spektrometria α , spektrometria ciekłoscyntylacyjna, spektrometria γ oraz dodatkowo spektrometria mas. Omówiono tu testy nowej metody pomiarowej, wprowadzonej po raz pierwszy przez autorkę do badań polskich wód mineralnych, która polega na pomiarze izotopów α -promieniotwórczych w badanej próbce wody za pomocą dysku U/Ra i techniki spektrometrii α . Metoda ta nie wymaga preparatyki radiochemicznej próbki wody, co znacznie obniża czas i koszt analizy. Przystosowanie jej do badań różnych rodzajów wód podziemnych mogłoby sprawić, że stanie się konkurencyjną metodą badawczą dla drogiej i czasochłonnej metod tradycyjnych.

Część trzecia pracy to realizacja głównych jej celów. Obejmują one wykonanie pomiarów stężeń izotopów radu i radonu w źródłach wód naturalnych uzdrowisk Sudetów i Karpat Zewnętrznych z zastosowaniem techniki ciekłoscyntylacyjnej. Dodatkowo dla interesującego geologicznie terenu Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czerniawa przeprowadzono pomiary izotopów uranu, zarówno w wodach podziemnych, jak i w skałach towarzyszących. W tym celu posłużono się spektrometrią α oraz, dzięki uprzejmości naukowców laboratoriów badawczych IAEA (Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej) w Wiedniu, spektrometrią mas. Dla analizowanego terenu przedyskutowano współczynniki transmisji na granicy faz skała — woda. Ponadto określono stopień korelacji pomiędzy badanymi radioizotopami w próbach wód podziemnych. Obliczono także dawki promieniowania wewnętrznego, jakie otrzymuje organizm ludzki od radionuklidów, w tym radonu ^{222}Rn , zawartych w wodzie źródlanej przeznaczonej do konsumpcji przez mieszkańców badanych terenów.

Prezentowane przez autorkę rezultaty badań mogą być wykorzystane w dydaktyce. Pokazano bowiem drogę całego procesu badawczego — od rozpoznania terenu i pobrania reprezentatywnej próbki oraz jej zabezpieczenia, przez wybór właściwej techniki pomiarowej lub kilku technik, co determinuje sposób przygotowania próbki w laboratorium do pomiaru, do matematycznej obróbki wyników i obliczenia stężenia aktywności, a w razie konieczności — dawki promieniowania wewnętrznego, jaką otrzymuje człowiek.

Zagadnienie promieniotwórczości naturalnej wód mineralnych i źródłanych, a nawet wód powierzchniowych przeznaczonych do codziennego spożycia przez ludność, nie znajduje w naszym kraju właściwego zrozumienia ustawodawców, ograniczających zakres obowiązkowych badań do analiz chemicznych i bakteriologii. Polskie przepisy (Rozporządzenie Ministerstwa Zdrowia 2002, 2004, 2006, 2007) w bardzo ograniczonym zakresie sygnalizują problem badania promieniotwórczości w wodach lub całkowicie go pomijają. Przepisy krajów Unii

Europejskiej poświęcają temu zagadnieniu znacznie więcej uwagi. Polskie uregulowania będą więc musiały zostać dostosowane do wymogów unijnych, a wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy mogą stanowić podstawę ustalenia polskich norm w tym zakresie.

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania Panu prof. dr. hab. Wiktorowi Zipperowi, Kierownikowi Zakładu Fizyki Jądrowej i Jej Zastosowań Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, za umożliwienie mi realizacji niniejszej pracy, liczne dyskusje oraz wiele cennych uwag w trakcie jej wykonywania.

Grąco dziękuję Koleżankom i Kolegom — obecnym i byłym pracownikom ZFJiJZ — za pomoc w wyjazdach w teren w celu poboru prób do badań, w analizach radiochemicznych prób, w opracowaniu wyników, szczególnie zaś najbliższemu współpracownikom — Panu mgr. Jerzemu Dordzie oraz Paniom dr Barbarze Kłos, dr Agnieszce Hetman i mgr Agacie Walencik.

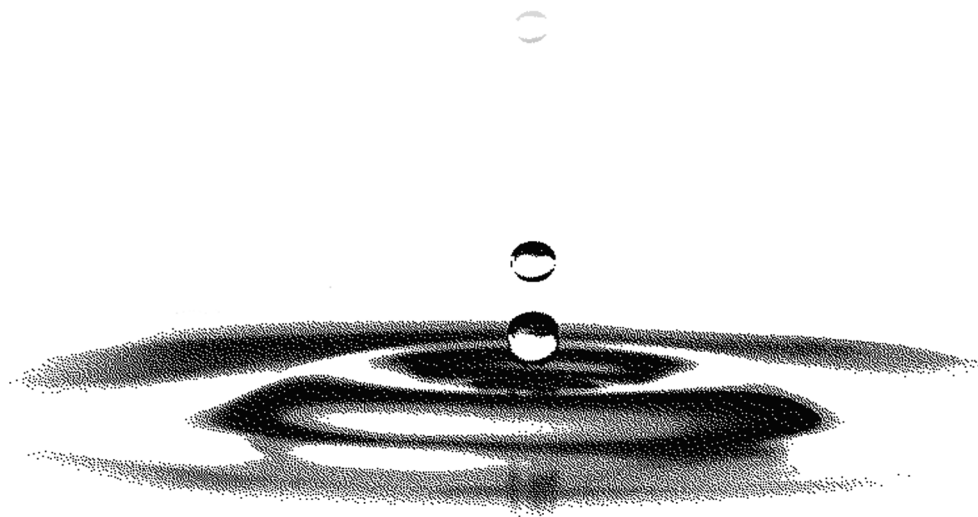
Jestem głęboko wdzięczna Panu dr. hab. Tadeuszowi Przylibskiemu z Laboratorium Hydrogeologicznego Zakładu Geologii i Wód Mineralnych Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej za długoletnią współpracę, wspólne wyjazdy w teren oraz liczne dyskusje nad wynikami badań do wspólnych publikacji naukowych.

Składam również podziękowania pracownikom zakładów geologicznych i balneoleczniczych oraz pracownikom rozlewni wód mineralnych znajdujących się w uzdrowiskach Sudetów i Karpat Zewnętrznych za umożliwienie mi poboru i pomoc techniczną przy pobieraniu prób wód do badań.

Serdecznie dziękuję Pani prof. dr. hab. Annie Pazdur oraz Panu dr. hab. Karolowi Monkosowi za cenne uwagi merytoryczne i redakcyjne, dzięki którym praca uzyskała ostateczny kształt.

Szczególną wdzięczność chcę wyrazić najbliższej Rodzinie za cierpliwość i wsparcie podczas pisania przeze mnie niniejszej monografii.

Promieniotwórczość naturalna w środowisku



1. Promieniotwórczość pierwiastków

Termin „promieniotwórczość” został wprowadzony przez Marię Skłodowską-Curie i jej męża Piotra Curie do opisu odkrytych przez nich właściwości uranu i toru. Obecnie jako promieniotwórcze określa się te pierwiastki, których wszystkie izotopy są promieniotwórcze. Oprócz nich występują także pierwiastki mające pojedyncze izotopy o właściwościach promieniotwórczych, których nie zalicza się do tej grupy. Przykładem mogą tu być β -promieniotwórcze izotopy potasu czy rubidu, odpowiednio ^{40}K i ^{87}Rb .

Pierwiastki promieniotwórcze dzieli się w literaturze umownie na naturalne i sztuczne. Do pierwszej grupy zalicza się pierwiastki o liczbach porządkowych od 84 do 92: uran, tor oraz produkty ich rozpadu, polon, astat, radon, frans, rad, aktyn i protaktyn. Do pierwiastków sztucznych należą natomiast: technet, promet i transuranowce o liczbach porządkowych od 93. Wszystkie izotopy naturalne pierwiastków można otrzymać sztucznie. Odwrotnie, pluton, który zaliczany jest do izotopów sztucznych, spotykany jest także w naturze, gdyż w rudach uranu znajduje się 10^{-14} g plutonu na 1 g uranu.

Pierwiastki promieniotwórcze, zarówno te występujące w środowisku naturalnym: w glebie, skałach czy wodzie, jak i otrzymywane sztucznie, obecne są w bardzo niewielkich ilościach, dlatego badania ich właściwości mogą być dokonywane tylko z zastosowaniem specjalnych metod analitycznych (rozdz. 8, 9).

Naturalne pierwiastki promieniotwórcze ze względu na ich pochodzenie można podzielić na trzy główne grupy:

1) izotopy promieniotwórcze uranu ^{238}U i ^{235}U oraz toru ^{232}Th wraz z produktami ich rozpadu, tworzące naturalne szeregi promieniotwórcze,

2) długożyciowe pojedyncze izotopy promieniotwórcze, m.in. potasu ^{40}K oraz rubidu ^{87}Rb ,

3) nuklidy promieniotwórcze powstające pod wpływem promieniowania kosmicznego, np. trytu ^3H , węgla ^{14}C , berylu ^7Be , potasu ^{22}Na (Hrynkie-wicz 2001).

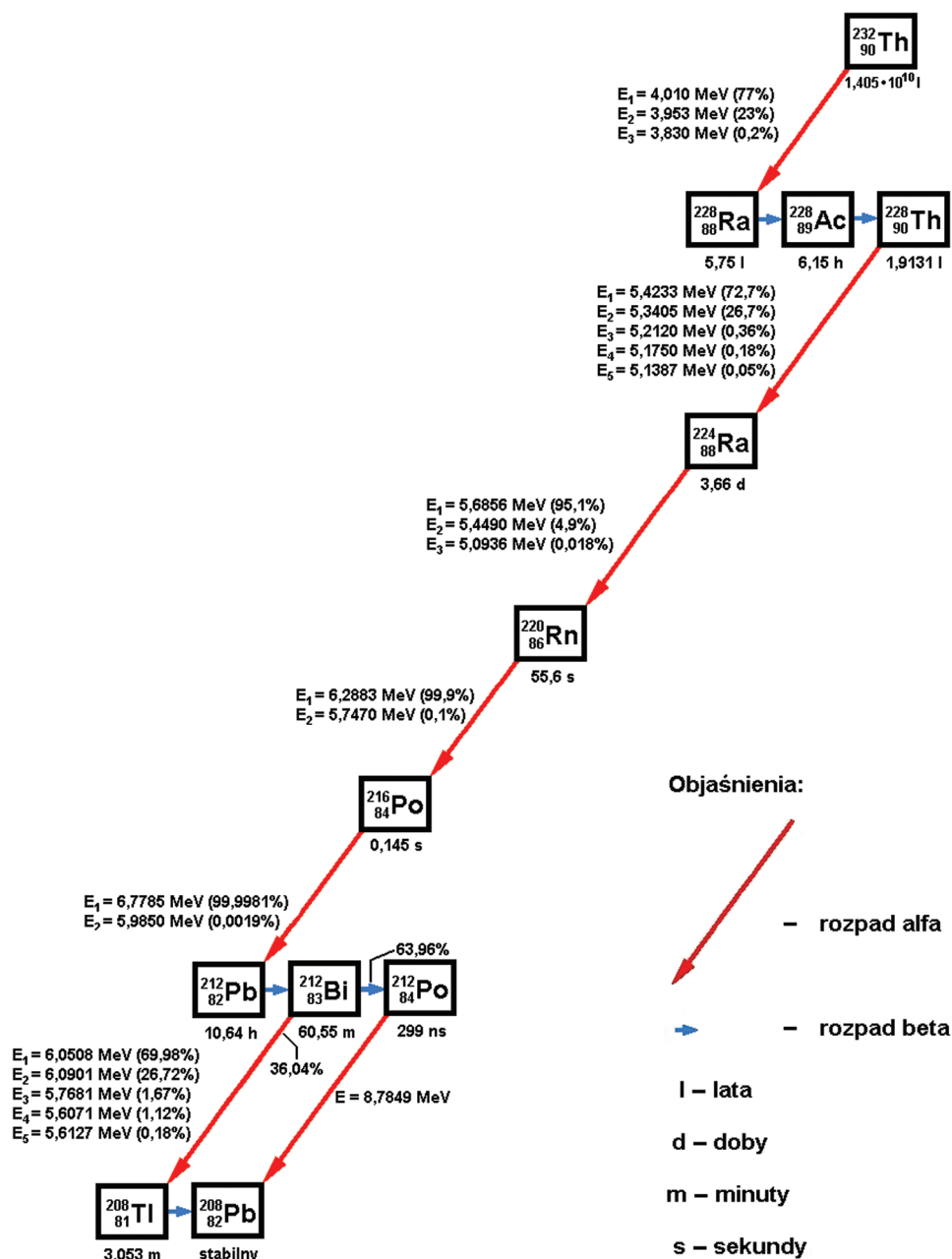
1.1. Naturalne szeregi promieniotwórcze w przyrodzie

Pierwiastkami promieniotwórczymi stosunkowo szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie są uran i tor. Czas ich życia jest porównywalny z okresem istnienia Ziemi. Znaleźć je można w skałach, glebie, wodach podziemnych i powierzchniowych. Środowisko, w którym radionuklidy znajdują się w równowadze promieniotwórczej charakteryzującej się jednakowym stężeniem aktywności izotopów pochodnych i macierzystych, zawiera również wszystkie pierwiastki szeregu promieniotwórczego. Protoplastami naturalnych szeregów są: ^{232}Th , ^{238}U , ^{235}U . Każda z tych trzech rodzin promieniotwórczych rozpoczyna się od pierwiastka promieniotwórczego o bardzo długim czasie połowicznego zaniku, którego rozpad zapoczątkowuje łańcuch kolejno po sobie następujących sekwencyjnych rozpadów α i β oraz przemian jądrowych jednych pierwiastków promieniotwórczych w drugie (tabela 1). Szereg neptunowy nie występuje już w przyrodzie, ponieważ czas połowicznego zaniku protoplasty tej rodziny ^{237}Np jest o 4 rzędy wielkości mniejszy od wieku Ziemi. Jednak, ze względu na próbnne wybuchy nuklearne dokonywane przez człowieka, dostarczany jest do środowiska radionuklid ^{241}Pu . W wyniku rozpadu tego izotopu ($^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$) szereg neptunowy może zostać odtworzony. Ze względu na krótszy okres połowicznego zaniku ^{235}U w stosunku do ^{232}Th i ^{238}U nuklidy szeregu uranowo-aktynowego są obecne w środowisku w mniejszych ilościach niż nuklidy z szeregu uranowo-radowego i torowego. Rysunki 1—3 przedstawiają trzy szeregi promieniotwórcze występujące obecnie w przyrodzie (Radionuclide Data 1997; Firestone, Shirley 1996).

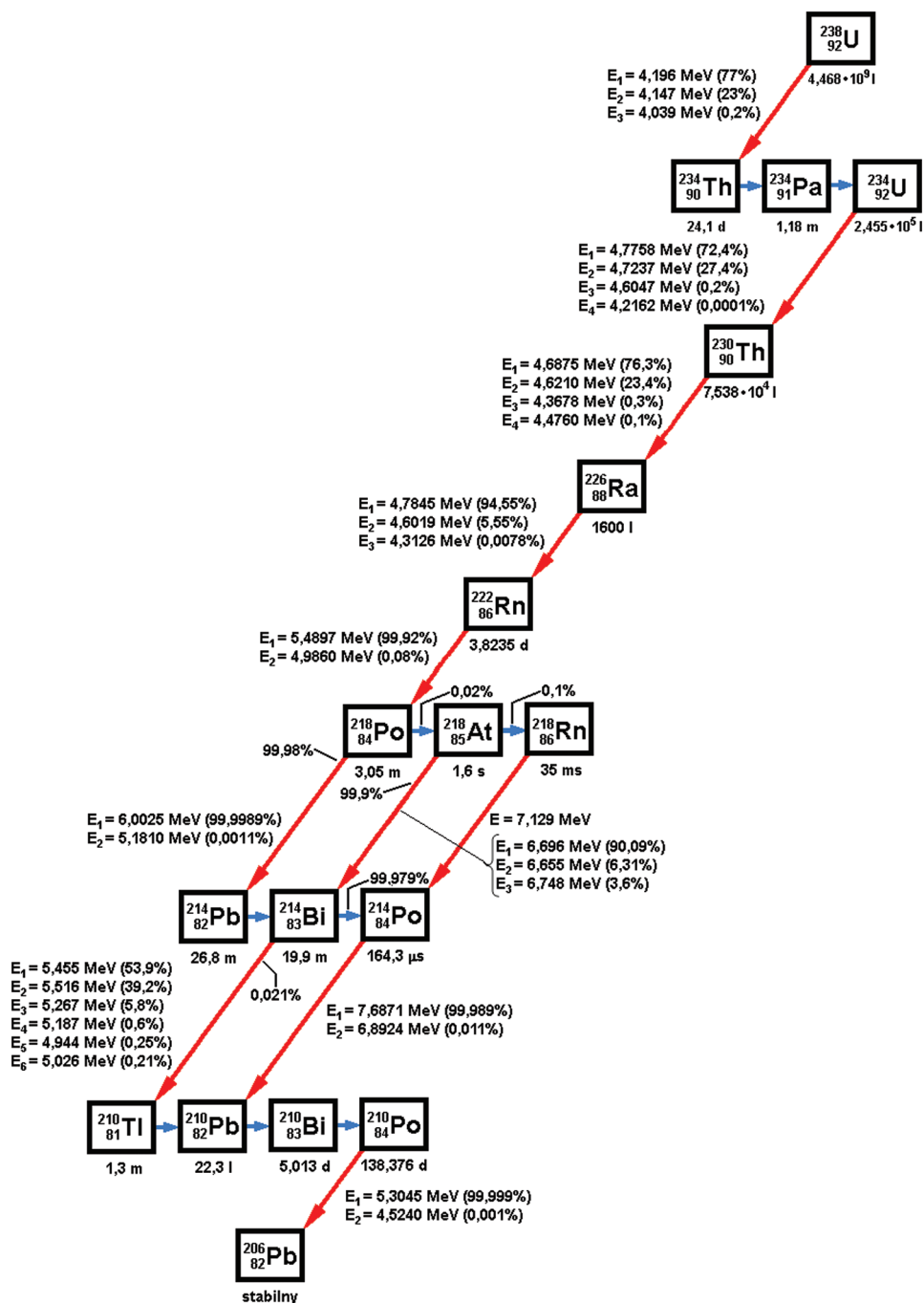
Tabela 1. Charakterystyka szeregów promieniotwórczych (Firestone, Shirley 1996)

Nazwa szeregu	Protoplasta	$T_{1/2}$ [lata]
Torowy	^{232}Th	$1,405 \cdot 10^{10}$
Uranowo-radowy	^{238}U	$4,468 \cdot 10^9$
Uranowo-aktynowy	^{235}U	$7,038 \cdot 10^8$
Neptunowy	^{237}Np	$2,140 \cdot 10^6$

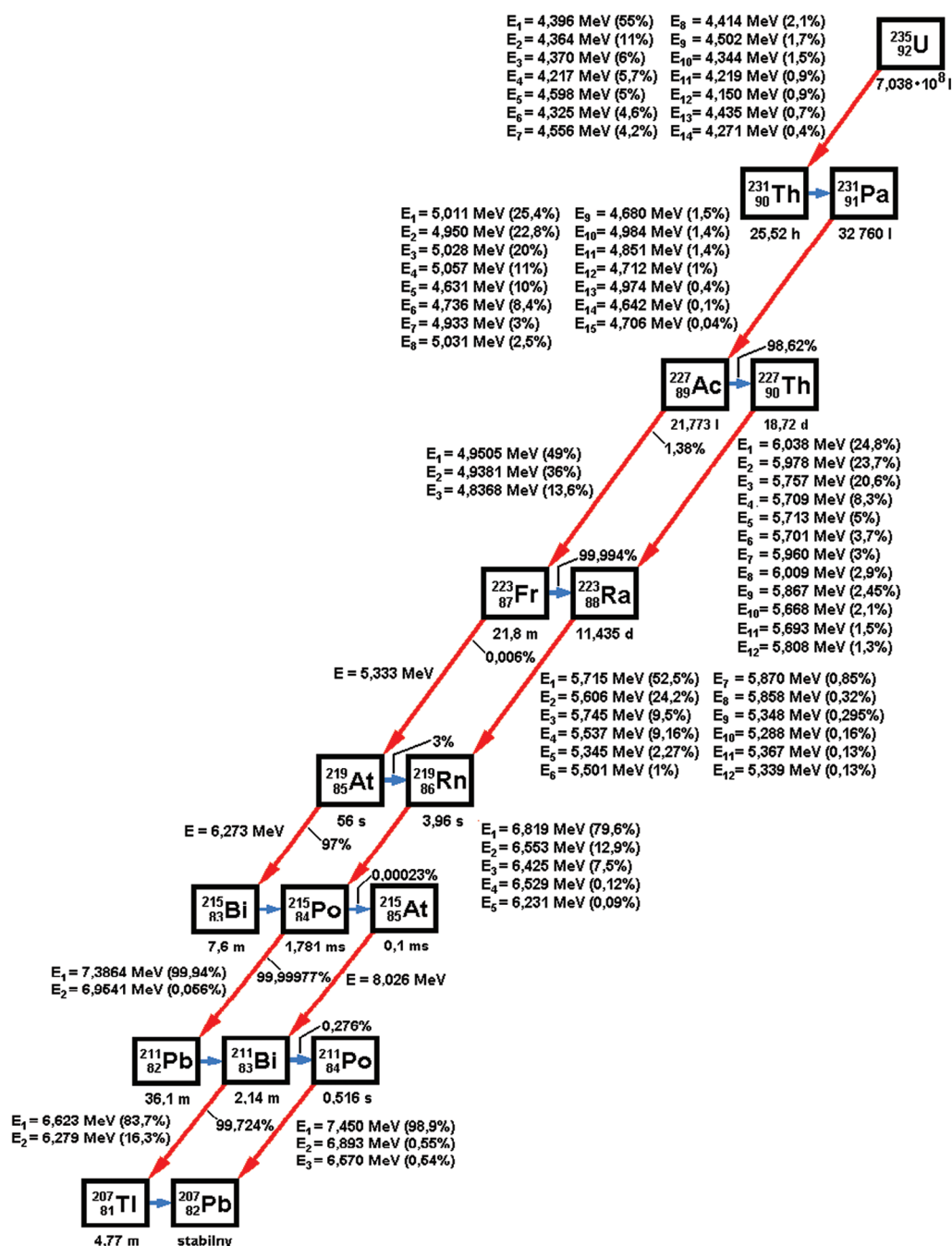
Równowaga promieniotwórcza pomiędzy pierwiastkami może być trwała lub przejściowa. Gdy macierzysty pierwiastek promieniotwórczy ma czas połowicznego zaniku dużo większy od czasu połowicznego zaniku radionuklidu pochodnego ($T_{1/2}(1) \gg T_{1/2}(2)$, czyli $\lambda_2 \gg \lambda_1$), to może zostać osiągnięty stan równowagi trwałej (wiekowej). Jeżeli radionuklid macierzysty jest o wiele bardziej długożyćciowy ($\lambda_1 \approx 0$) od pochodnego, to jego aktywność prawie cały czas jest stała. Aktywność substancji pochodnej natomiast początkowo narasta i po kilku czasach połowicznego zaniku może zostać osiągnięty stan równowagi promie-



Rys. 1. Szereg torowy (Firestone, Shirley 1996; Radionuclide Data 1997; Pfenning i in. 1998)



Rys. 2. Szereg uranowo-radowy (Firestone, Shirley 1996; Radionuclide Data 1997; Pfenning i in. 1998). Objasnienia jak na rys. 1



Rys. 3. Szereg uranowo-aktynowy (Firestone, Shirley 1996; Radionuclide Data 1997; Pfenning i in. 1998). Objasnienia jak na rys. 1

niotwórczej pomiędzy radionuklidem pochodnym a macierzystym. Wówczas izotop promieniotwórczy pochodny rozpada się z taką samą szybkością, z jaką jest wytwarzany. Aktywność substancji pochodnej jest równa aktywności substancji macierzystej. Przykładem układu, który może osiągnąć stan równowagi wiekowej, jest ^{226}Ra o okresie połowicznego zaniku $T_{1/2} = 1620$ lat i stałej rozpadu $\lambda_1 = 4,88 \cdot 10^{-8} \text{ h}^{-1}$, rozpadający się do ^{222}Rn mającego $T_{1/2} = 3,825$ dnia i $\lambda_2 = 0,0076 \text{ h}^{-1}$.

Jeżeli substancja pochodna rozpada się szybciej niż macierzysta ($T_{1/2}(1) > T_{1/2}(2)$, czyli $\lambda_2 > \lambda_1$), ale szybkość rozpadu radionuklidu macierzystego nie jest bardzo mała ($\lambda_1 \neq 0$), to może zostać osiągnięty stan równowagi przejściowej. Początkowo aktywność substancji pochodnej wzrasta. Po ustaleniu się stanu równowagi przejściowej (po kilku czasach połowicznego zaniku nuklidu pochodnego) w mieszaninie dwóch związanych z sobą genetycznie izotopów promieniotwórczych aktywność radionuklidu pochodnego zmienia się z taką samą stałą rozpadu, jak aktywność izotopu promieniotwórczego macierzystego. Izotopami powiązanymi z sobą genetycznie, pomiędzy którymi może zostać osiągnięty stan równowagi przejściowej, jest rozpad ^{224}Ra o czasie połowicznego zaniku $T_{1/2} = 87,84 \text{ h}$ i $\lambda_1 = 0,00789 \text{ h}^{-1}$ do ^{220}Rn o $T_{1/2} = 0,015 \text{ h}$ i $\lambda_2 = 44,88 \text{ h}^{-1}$.

Równowaga promieniotwórcza w środowisku może ulec zakłóceniu w wyniku wietrzenia skał pod wpływem działania wody i powietrza. Łatwo wypłukiwalne pierwiastki, jak np. rad, przechodzą do wody i dlatego można je zaobserwować zarówno w wodzie, jak i w złożach wtórnych. Tworzący się z radu radon oraz jego krótkożyciowe pochodne można wykryć także w atmosferze.

Pierwiastki promieniotwórcze przenikają z wody i gleby do roślin. Stamtąd trafiają do organizmów zwierząt i ludzi. Transferem pierwiastków pomiędzy poszczególnymi elementami ekosystemu zajmuje się radioekologia.

Naturalne pierwiastki promieniotwórcze odgrywają ważną rolę w bilansie cieplnym Ziemi. W wyniku rozpadów promieniotwórczych w całej skorupie ziemskiej wydzielą się tzw. ciepło radiogeniczne w ilości $17,89 \cdot 10^{20} \text{ J}$ na rok. Energia ta jest niemal równa ciepłu, jakie Ziemia traci w tym czasie. Trzy miliardy lat temu wydzielanie ciepła było 2-krotnie większe, a około pięć miliardów lat temu Ziemia była kulą rozżarzonego gazu.

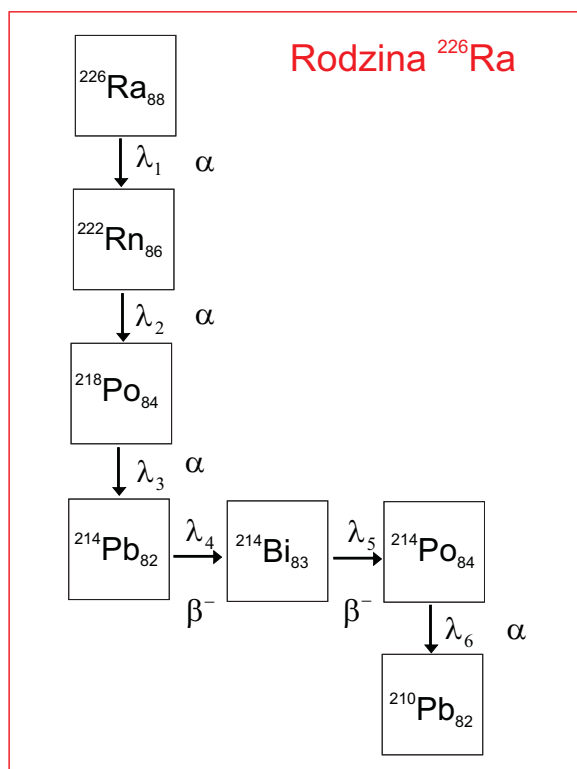
1.2. Równania Batemana dla rodzin izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra

Pierwiastki należące do szeregów promieniotwórczych są typowym przykładem izotopów powiązanych z sobą genetycznie. Aktywność dowolnego pierwiastka w szeregu może zostać określona za pomocą równań wyprowadzonych

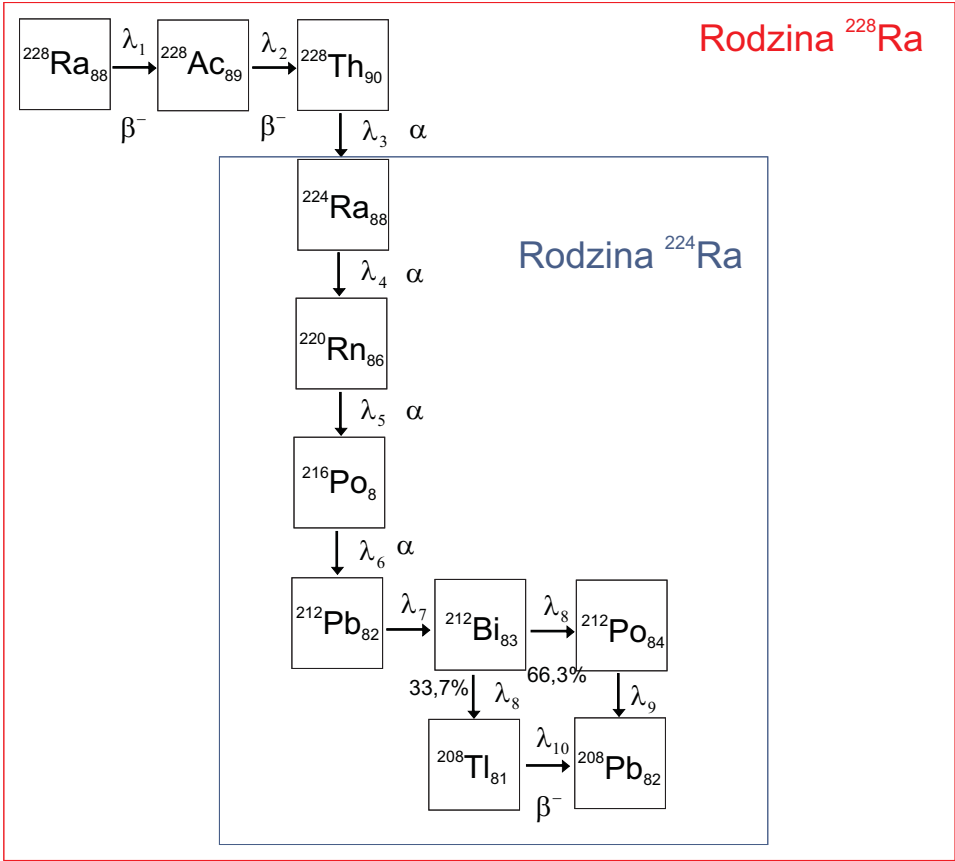
po raz pierwszy na początku ubiegłego wieku przez brytyjsko-amerykańskiego matematyka Harry'ego Batemana (B a t e m a n 1910).

Z uwagi na specyfikę pomiaru izotopów radu i radonu techniką ciekłoscyn-tylacyjną (rozdz. 5) zachodzi konieczność wyprowadzenia dla nich równań Batemana, by móc wykonać obliczenia stężeń aktywności tych izotopów (rozdz. 9). W przypadku radu w próbce mogą się znajdować wszystkie trzy izo-typy obecne w środowisku: ^{226}Ra , ^{228}Ra oraz ^{224}Ra (powstały z rozpadu ^{228}Ra). Poddając próbę środowiskową preparatyce chemicznej, polegającej na oczysz-czeniu jej z pochodnych, separuje się radionuklid macierzysty, który od chwili początkowej zaczyna się rozpadać do kolejnych pochodnych.

Rysunek 4 prezentuje rodzinę ^{226}Ra należącą do szeregu uranowo-radowego, którą można zakończyć na izotopie ^{210}Pb , ze względu na długość jego czasu połowicznego zaniku ($T_{1/2} = 22,3$ lat) w porównaniu z czasem pomiaru. Na rys. 5 przedstawiony został fragment szeregu torowego, który zawiera izotopy ^{228}Ra i ^{224}Ra oraz ich pochodne. Szereg kończy się na trwałym izotopie ^{208}Pb . Tabela 2 zawiera stałe rozpadu poszczególnych izotopów wchodzących w skład



Rys. 4. Część szeregu uranowo-radowego zawierająca izo-top ^{226}Ra i jego pochodne



Rys. 5. Część szeregu torowego zawierająca izotopy ²²⁸Ra i ²²⁴Ra oraz ich pochodne

rodziny ²²⁶Ra, wyliczone zgodnie z zależnością: $\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}}$, konieczne do wyprowadzenia równań Batemana. W tabeli 3 zamieszczono obliczone stałe rozpadu izotopów ²²⁸Ra i ²²⁴Ra oraz ich pochodnych.

Tabela 2. Stałe rozpadu i czasy połowicznego zaniku izotopów należących do rodziny ²²⁶Ra (Firestone, Shirley 1996)

Izotop	Typ rozpadu	Czas połowicznego zaniku $T_{1/2}$ [h]	Stała rozpadu λ [1/h]	
²²⁶ Ra	α	14 206 752	λ_1	$4,88 \cdot 10^{-8}$
²²² Rn	α	91,8	λ_2	0,007551
²¹⁸ Po	α	0,050833	λ_3	13,63568
²¹⁴ Pb	β	0,446667	λ_4	1,551822
²¹⁴ Bi	β	0,328333	λ_5	2,111108
²¹⁴ Po	α	$4,56 \cdot 10^{-8}$	λ_6	15 215 426
²¹⁰ Pb	\approx trwały		$\lambda_7 \approx 0$	

Tabela 3. Stałe rozpadu i czasy połowicznego zaniku izotopów należących do rodzin ^{228}Ra i ^{224}Ra (Firestone, Shirley 1996)

Izotop	Typ rozpadu	Czas połowicznego zaniku $T_{1/2}$ [h]	Stała rozpadu λ [1/h]	
^{228}Ra	β	50 425,2	λ_1	$1,3746 \cdot 10^{-5}$
^{228}Ac	β	6,13	λ_2	0,113075
^{228}Th	α	16 749,936	λ_3	$4,1382 \cdot 10^{-5}$
^{224}Ra	α	87,84	λ_4	0,00789102
^{220}Rn	α	0,01544	λ_5	44,880035
^{216}Po	α	$4,16667 \cdot 10^{-5}$	λ_6	16 635,53
^{212}Pb	β	10,64	λ_7	0,0651454
$^{212}\text{Bi}^*$	β	1,01	λ_8	0,6862844
^{212}Po	α	$8,2778 \cdot 10^{-11}$	λ_9	8 373 590 100
^{208}Tl	β	0,050883	λ_{10}	13,62228
^{208}Pb	trwały			

* Izotop ^{212}Bi w 63,96% przez rozpad β^- przechodzi w ^{212}Po , a w 36,04% przez emisję cząstek α w ^{208}Tl .

Opierając się na równaniach H. Batemana (1910), można wyznaczyć aktywności względne kolejnych izotopów promieniotwórczych, dzieląc aktywności poszczególnych izotopów (począwszy od substancji macierzystej) przez aktywność radionuklidu macierzystego w chwili $t = 0$. W rezultacie można otrzymać następujące wyrażenia:

$$\frac{A_1}{A_0} = e^{-\lambda_1 t}, \quad (1)$$

$$\frac{A_2}{A_0} = \frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{A_3}{A_0} = & \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \\ & + \frac{\lambda_2 \lambda_3}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{A_4}{A_0} = & \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \\ & + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \\ & + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_1)} e^{-\lambda_3 t} + \\ & + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} e^{-\lambda_4 t}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
\frac{A_5}{A_0} = & \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)} e^{-\lambda_4 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)} e^{-\lambda_5 t},
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
\frac{A_6}{A_0} = & \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)(\lambda_5 - \lambda_1)(\lambda_6 - \lambda_1)} e^{-\lambda_1 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)(\lambda_5 - \lambda_2)(\lambda_6 - \lambda_2)} e^{-\lambda_2 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)(\lambda_5 - \lambda_3)(\lambda_6 - \lambda_3)} e^{-\lambda_3 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)(\lambda_5 - \lambda_4)(\lambda_6 - \lambda_4)} e^{-\lambda_4 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6}{(\lambda_1 - \lambda_5)(\lambda_2 - \lambda_5)(\lambda_3 - \lambda_5)(\lambda_4 - \lambda_5)(\lambda_6 - \lambda_5)} e^{-\lambda_5 t} + \\
& + \frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6}{(\lambda_1 - \lambda_6)(\lambda_2 - \lambda_6)(\lambda_3 - \lambda_6)(\lambda_4 - \lambda_6)(\lambda_5 - \lambda_6)} e^{-\lambda_6 t}.
\end{aligned} \tag{6}$$

Z postaci przytoczonych wzorów wynika, że aby wyznaczyć aktywność względną danego radionuklidu w danej chwili czasu t , należy zsumować aktywności względne poszczególnych członów rodziny (począwszy od izotopu macierzystego przez kolejne izotopy pochodne). W tym celu wystarczy wyliczyć wszystkie kombinacje stałych rozpadu znajdujących się przy czynnikach eksponencjalnych. Następnie należy dodać wyliczone stałe przy odpowiednich czynnikach eksponencjalnych (kolejno przy $\exp(-\lambda_1 t)$, potem przy $\exp(-\lambda_2 t)$ itd.) aktywności względnych dla poszczególnych radionuklidów: począwszy od macierzystego przez wszystkie pochodne, by otrzymać całkowitą aktywność danej rodziny promieniotwórczej. Uwzględniając sposób rozpadu poszczególnych izotopów promieniotwórczych, można rozdzielić całkowitą aktywność względną $A(t)/A_0$ na część dotyczącą promieniowania α oraz składową dla promieniowania β .

Oznaczając przez $A_\alpha(t)$, $A_\beta(t)$ aktywności α i β w danej chwili czasu t , przez A_0 odpowiednio — aktywność początkową izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , otrzymujemy następujące wyrażenia na całkowitą aktywność względną i aktywności cząstkowe α i β :

Rodzina izotopu ^{226}Ra

$$\frac{A(t)}{A_0} = 6,0 \exp(-\lambda_1 t) - 5,0241 \exp(-\lambda_2 t) + 0,0005 \exp(-\lambda_3 t) + 0,0472 \exp(-\lambda_4 t) - 0,0236 \exp(-\lambda_5 t), \quad (7)$$

$$\frac{A_\alpha(t)}{A_0} = 4,0 \exp(-\lambda_1 t) - 3,0096 \exp(-\lambda_2 t) + 0,0006 \exp(-\lambda_3 t) + 0,0208 \exp(-\lambda_4 t) - 0,0118 \exp(-\lambda_5 t), \quad (8)$$

$$\frac{A_\beta(t)}{A_0} = 2,0 \exp(-\lambda_1 t) - 2,0145 \exp(-\lambda_2 t) + 0,0001 \exp(-\lambda_3 t) + 0,0263 \exp(-\lambda_4 t) - 0,0118 \exp(-\lambda_5 t), \quad (9)$$

gdzie:

λ_i — stałe rozpadu izotopu ^{226}Ra i jego pochodnych przedstawione w tabeli 2, $i = 1, \dots, 6$.

Rodzina izotopu ^{228}Ra

$$\frac{A(t)}{A_0} = 12,4999 \exp(-\lambda_1 t) - 0,9997 \exp(-\lambda_2 t) - 10,5361 \exp(-\lambda_3 t) + 0,0366 \exp(-\lambda_4 t) - 0,0007 \exp(-\lambda_7 t), \quad (10)$$

$$\frac{A_\alpha(t)}{A_0} = 7,4988 \exp(-\lambda_1 t) - 0,0003 \exp(-\lambda_2 t) - 7,5224 \exp(-\lambda_3 t) + 0,0236 \exp(-\lambda_4 t) - 0,0002 \exp(-\lambda_7 t), \quad (11)$$

$$\frac{A_\beta(t)}{A_0} = 5,0012 \exp(-\lambda_1 t) - 1,0 \exp(-\lambda_2 t) + 3,0137 \exp(-\lambda_3 t) + 0,0130 \exp(-\lambda_4 t) + 0,0004 \exp(-\lambda_7 t), \quad (12)$$

gdzie:

λ_i — stałe rozpadu izotopu ^{228}Ra i jego pochodnych przedstawione w tabeli 3, $i = 1, \dots, 10$.

Rodzina izotopu ^{224}Ra

$$\frac{A(t)}{A_0} = 6,4411 \exp(-\lambda_4 t) - 2,0016 \exp(-\lambda_5 t) + 0,0027 \exp(-\lambda_6 t) - 3,6595 \exp(-\lambda_7 t) + 0,2174 \exp(-\lambda_8 t) - 0,0001 \exp(-\lambda_{10} t), \quad (13)$$

$$\frac{A_\alpha(t)}{A_0} = 4,1516 \exp(-\lambda_4 t) - 2,0031 \exp(-\lambda_5 t) + 0,0027 \exp(-\lambda_6 t) + \quad (14)$$

$$- 1,2590 \exp(-\lambda_7 t) + 0,1078 \exp(-\lambda_8 t),$$

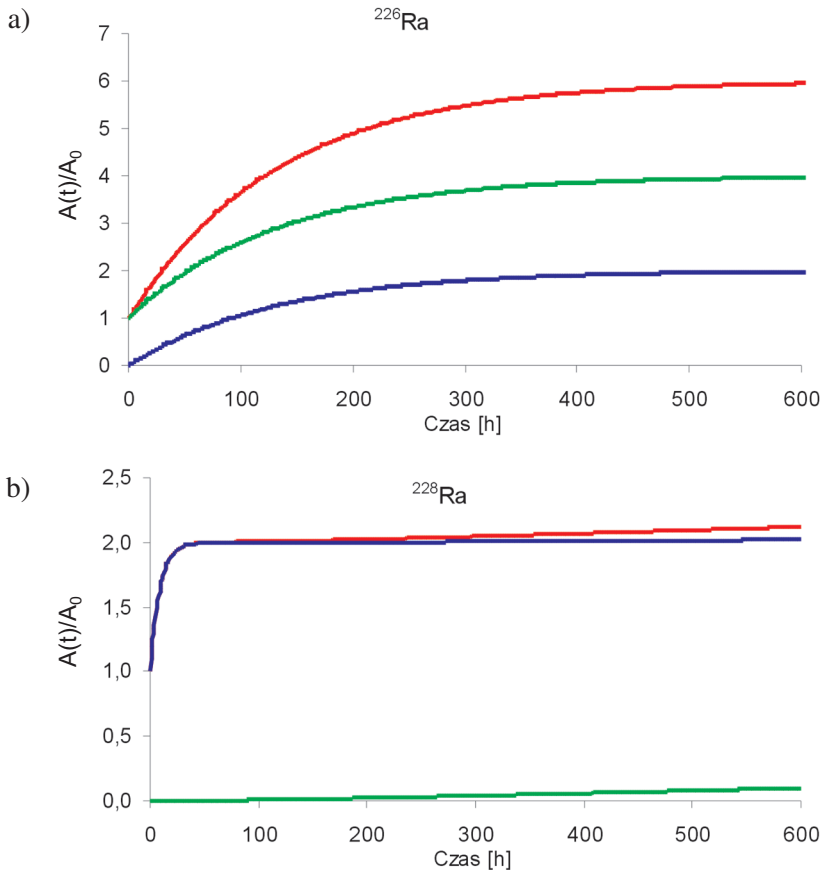
$$\frac{A_\beta(t)}{A_0} = 2,2895 \exp(-\lambda_4 t) + 0,0014 \exp(-\lambda_5 t) - 2,4005 \exp(-\lambda_7 t) + \quad (15)$$

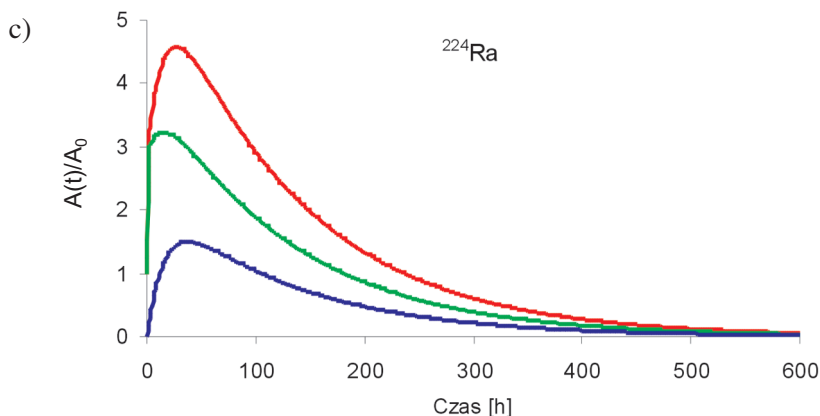
$$+ 0,1097 \exp(-\lambda_8 t) - 0,0001 \exp(-\lambda_{10} t),$$

gdzie:

λ_i — stałe rozpadu izotopu ^{224}Ra i jego pochodnych przedstawione w tabeli 3, $i = 4, \dots, 10$.

Na rys. 6a, b, c przedstawione zostały zmiany w czasie aktywności względnej rodzin, odpowiednio ^{226}Ra , ^{228}Ra oraz ^{224}Ra . Kolorem czerwonym oznaczono całkowitą zmianę w czasie aktywności względnej poszczególnych izotopów radu i ich pochodnych, kolorem zielonym — zmianę w czasie aktywności względnej składowej α , natomiast kolorem niebieskim — zmianę w czasie aktywności względnej składowej β . W przypadku próby zawierającej izotop ^{226}Ra jej aktywność początkowo narasta, aż do momentu ustalenia się stanu równowa-





Rys. 6. Zmiana w czasie aktywności względnej rodziny:

a — ^{226}Ra , **b** — ^{228}Ra , **c** — ^{224}Ra

Kolorem czerwonym oznaczono całkowitą zmianę w czasie aktywności względnej poszczególnych izotopów radu i ich pochodnych, kolorem zielonym — zmianę w czasie aktywności względnej składowej α , natomiast kolorem niebieskim — zmianę w czasie aktywności względnej składowej β

gi promieniotwórczej pomiędzy radionuklidem macierzystym a pochodnymi. Po 600 h od spreparowania próby i oczyszczenia jej z pochodnych radu (osiągnięty stan równowagi) stosunek składowej β do α wynosi $1/2$. Na rys. 6b można zobaczyć, iż składowa α aktywności względnej izotopu ^{228}Ra jest znikoma (po 600 h $A_{\alpha}(t)/A_0 = 0,1$). Za całkowitą aktywność prób zawierających ten izotop radu odpowiedzialne jest promieniowanie β . Rodzina ^{224}Ra (rys. 6c) osiąga maksymalną całkowitą aktywność względną równą $A(t)/A_0 = 4,57$ w czasie 27 h, natomiast po 600 h aktywność względna wynosi $A(t)/A_0 = 0,06$.

1.3. Równania Batemana dla rodziny izotopu ^{222}Rn

Posługując się równaniami Batemana, można określić zmiany w czasie aktywności izotopu radonu ^{222}Rn oraz produktów jego rozpadu. Produktem końcowym rozpadu ^{222}Rn jest stabilny izotop ołowiu ^{206}Pb . Między ^{222}Rn a ^{206}Pb znajduje się izotop ołowiu ^{210}Pb o czasie połowicznego zaniku $T_{1/2} = 22,3$ lat. Stałe rozpadu promieniotwórczego ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi oraz ^{214}Po zostały zaprezentowane w tabeli 4. Czas połowicznego zaniku izotopu ołowiu ^{210}Pb jest w porównaniu z czasami połowicznego zaniku innych promieniotwórczych produktów rozpadu radonu na tyle długi, że izotop ołowiu ^{210}Pb można traktować jako stabilny. Ze wszystkich produktów rozpadu izotopu radonu ^{222}Rn pod uwagę brane są tylko te, które występują przed izotopem ołowiu ^{210}Pb . Należą do

nich: ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi i ^{214}Po . Podczas przejścia od ^{222}Rn do ^{210}Pb zachodzą trzy rozpady α oraz dwa rozpady β .

Zakładając, że w chwili początkowej $t = 0$ występuje jedynie izotop radonu ^{222}Rn o aktywności A_0 , aktywności ^{222}Rn oraz ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po zmieniają się w czasie, zgodnie ze wzorami od (1) do (5) (rozdz. 1.2).

Tabela 4. Stałe rozpadu ^{222}Rn i jego pochodnych (Firestone, Shirley 1996)

Izotop	Typ rozpadu	Czas połowicznego zaniku $T_{1/2}$ [h]	Stała rozpadu λ [1/h]	
^{222}Rn	α	91,8	λ_1	0,007551
^{218}Po	α	0,050833	λ_2	13,63568
^{214}Pb	β	0,446667	λ_3	1,551822
^{214}Bi	β	0,328333	λ_4	2,111108
^{214}Po	α	$4,56 \cdot 10^{-8}$	λ_5	15 215 426

Uwzględniając zamieszczone w tabeli 4 wartości stałych rozpadu, można obliczyć współczynniki występujące przy odpowiednich eksponentach w równaniach Batemana dla izotopu radonu ^{222}Rn oraz produktów jego rozpadu. Aktywności ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po w czasie opisują następujące formuły matematyczne:

a) α -promieniotwórczy ^{222}Rn :

$$A_{\lambda_1} = A_0 e^{-\lambda_1 t}, \quad (16)$$

b) α -promieniotwórczy ^{218}Po :

$$A_{\lambda_2} = A_0 (1,0006 e^{-\lambda_1 t} - 1,0006 e^{-\lambda_2 t}), \quad (17)$$

c) β -promieniotwórczy ^{214}Pb :

$$A_{\lambda_3} = A_0 (1,005 e^{-\lambda_1 t} + 0,128 e^{-\lambda_2 t} + 1,134 e^{-\lambda_3 t}), \quad (18)$$

d) β -promieniotwórczy ^{214}Bi :

$$A_{\lambda_4} = A_0 (1,009 e^{-\lambda_1 t} + 0,0235 e^{-\lambda_2 t} + 4,28 e^{-\lambda_3 t} + 3,295 e^{-\lambda_4 t}), \quad (19)$$

e) α -promieniotwórczy ^{214}Po :

$$A_{\lambda_5} = A_0 (1,009 e^{-\lambda_1 t} + 0,0235 e^{-\lambda_2 t} + 4,28 e^{-\lambda_3 t} + 3,295 e^{-\lambda_4 t} + 1,25 \cdot 10^{-20} e^{-\lambda_5 t}). \quad (20)$$

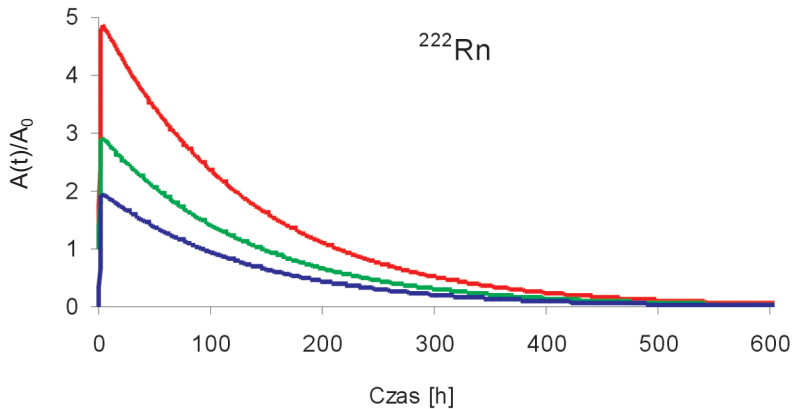
Aktywności względne α i β oraz całkowita aktywność względna A_{cat}/A_0 wynoszą odpowiednio:

$$\begin{aligned} A_\alpha &= A_{\lambda_1} + A_{\lambda_2} + A_{\lambda_3}, \\ \frac{A_\alpha(t)}{A_0} &= (3,0096e^{-\lambda_1 t} - 1,024e^{-\lambda_2 t} - 4,28e^{-\lambda_3 t} + 3,295e^{-\lambda_4 t} + \\ &\quad + 1,27 \cdot 10^{-20} e^{-\lambda_5 t}), \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} A_\beta &= A_{\lambda_3} + A_{\lambda_4}, \\ \frac{A_\beta(t)}{A_0} &= (2,015e^{-\lambda_1 t} + 0,1046e^{-\lambda_2 t} - 5,414e^{-\lambda_3 t} + 3,295e^{-\lambda_4 t}), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} A_{cat} &= A_\alpha + A_\beta, \\ \frac{A_{cat}(t)}{A_0} &= (5,0241e^{-\lambda_1 t} - 0,9194e^{-\lambda_2 t} - 9,694e^{-\lambda_3 t} + 6,589e^{-\lambda_4 t} + \\ &\quad + 1,27 \cdot 10^{-20} e^{-\lambda_5 t}). \end{aligned} \quad (23)$$

Wykres zmiany w czasie aktywności izotopu radonu ^{222}Rn i produktów jego rozpadu, przy założeniu, że w chwili początkowej $t = 0$ występuje jedynie izotop radonu ^{222}Rn o aktywności A_0 , został przedstawiony na rys. 7.



Rys. 7. Zmiana w czasie względnej aktywności izotopu radonu ^{222}Rn i produktów jego rozpadu. Oznaczenia jak na rys. 6

Aktywność izotopu promieniotwórczego maleje wykładniczo i po czasie równym $10 T_{1/2}$ wygasa (po $10 T_{1/2}$ (^{222}Rn) = 920 h $A(t)/A_0 = 0,005$). Z rys. 7 wynika, że po 600 h od momentu pobrania próby $A(t)/A_0$ dla ^{222}Rn wynosi 0,054. W praktyce oznacza to, że pomiar stężenia radonu należy wykonać w czasie jak najkrótszym od opróbowania.

2. Wybrane radionuklidy pochłaniane przez organizmy żywe

Człowiek w ciągu całego swego życia ulega napromienieniu zewnętrznemu i wewnętrznemu od różnych źródeł promieniowania. Napromienienie zewnętrzne pochodzi od promieniowania γ pierwiastków promieniotwórczych znajdujących się w otoczeniu oraz od promieniowania kosmicznego. W wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego z atmosferą powstają pierwiastki promieniotwórcze, z których największe znaczenie mają ^{14}C i ^7Be . Otrzymywane od nich dawki wynoszą odpowiednio $12 \mu\text{Sv/r}$ i $3 \mu\text{Sv/r}$. (H r y n k i e - w i c z 2001). Napromienienie wewnętrzne natomiast wywołują radionuklidy bezpośrednio wchłonięte do organizmu. Wśród nich znajduje się na przykład promieniotwórczy potas ^{40}K , od którego dawka wewnętrzna napromienienia, wynikająca z jego zawartości w tkankach ludzkich, wynosi około $170 \mu\text{Sv/r}$. Najważniejszy udział w całkowitej dawce rocznej otrzymywanej przez ludzi mają jednak długożyciowe pierwiastki związane z szeregami promieniotwórczymi uranowo-radowym oraz torowym. W szeregach tych znajduje się wiele emiterów α - i β -promieniotwórczych, wśród których zasadnicze znaczenie mają izotopy radonu oraz radu.

W rozdz. 2.1 przedstawione zostaną wybrane do badań radionuklidy naturalne, wchłaniane do organizmu drogą pokarmową wraz z wypijaną wodą.

2.1. Krótka charakterystyka badanych radionuklidów

2.1.1. Radon

Pierwsze obserwacje radonu pochodzą z doświadczeń Marii i Piotra Curie z około 1898 r. Podczas ogrzewania blendy uranowej zaobserwowali oni promieniotwórczość gazu, który się w tym czasie wydzielał. Jednak za odkrywcę

radonu od 1910 r. uważany jest Fridrich Ernst Dorn. Z kolei w 1910 r. został odkryty przez R. Owensa i E. Rutherforda toron — izotop ^{220}Rn .

Radon (Rn , $Z = 86$) jest pierwiastkiem z grupy helowców. W warunkach normalnych występuje w postaci gazowej. Temperatura wrzenia radonu pod normalnym ciśnieniem wynosi 211 K, a temperatura krzepnięcia 202 K (E i c h s t a e d t 1973). Litry radonu w normalnych warunkach waży 9,96 g, podczas gdy litr tlenu — tylko 1,43 g. Radon jako gaz szlachetny jest dość pasywny chemicznie. W stanie wolnym składa się z cząsteczek jednoatomowych. Radon rozpuszcza się w wodzie oraz w rozpuszczalnikach organicznych. Z wodą tworzy hydraty $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a z rozpuszczalnikami organicznymi, np. z toluenem, związki klatratowe $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (Encyklopedia techniki 1970). Gazowy radon nie ma ani barwy, ani zapachu.

W środowisku naturalnym występują cztery izotopy radonu należące do trzech szeregów promieniotwórczych. Są to: ^{218}Rn ($T_{1/2} = 0,035$ s) w szeregu uranowo-radowym, aktynon ^{219}Rn ($T_{1/2} = 3,96$ s) w szeregu uranowo-aktynowym, toron ^{220}Rn ($T_{1/2} = 55,6$ s) w szeregu torowym oraz radon ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,82$ dnia) w szeregu uranowo-radowym (rys. 1—3). Ze względu na najdłuższy czas połowicznego zaniku największe znaczenie z punktu widzenia wpływu na zdrowie ludzi ma izotop ^{222}Rn , natomiast pozostałe krótkożyciowe izotopy ^{218}Rn , aktynon oraz toron są zanedbywalne, jakkolwiek znane są obszary o wyjątkowo dużej zawartości toru w skorupie ziemskiej (np. stan Kerała w Indiach), z których uwalniana jest do atmosfery znaczna ilość toronu. Zdrowie mieszkańców takich terenów może być potencjalnie zagrożone.

Od lat 50. ubiegłego wieku uważa się powszechnie, że radon i jego krótkożyciowe pochodne, a także toron są przyczyną zachorowalności na nowotwory, zwłaszcza płuc.

2.1.2. Rad

W 1898 r. Maria Skłodowska-Curie w toku analizy chemicznej smółki uranowej (blendy smolistej U_3O_8) dokonała odkrycia dwóch pierwiastków: polonu (Po) i radu (Ra). Działając siarkowodorem w roztworze kwaśnym na blendę smolistą, wytrąciła osad zawierający bizmut (Bi). Osad ten wykazywał silną aktywność promieniotwórczą, którą państwo Piotr i Maria Curie przypisywali polonowi. Inna frakcja osadu, zawierająca sole baru, również z uwagi na swą promieniotwórczość zdradzała zawartość drugiego pierwiastka — radu. W 1902 r. państwo Curie otrzymali po raz pierwszy 0,1 g chemicznie czystego chlorku radowego RaCl_2 , który jest białym, matowym proszkiem, podobnym do zwykłej soli kuchennej. Po 8 latach badań Skłodowska-Curie uzyskała metaliczny rad. W tym celu roztwór zawierający 0,1 g czystego chlorku radu poddała elektrolizie, stosując katodę rtęciową, otrzymując ciekły amalgamat, z którego przez

ogrzewanie w atmosferze wodoru odparowała następnie rtęć, wydzielając wolny rad (E i c h s t a e d t 1973).

Rad (Ra, $Z = 88$) jest ostatnim pierwiastkiem grupy berylowców, zwanych dawniej metalami ziem alkalicznych, stanowiącej grupę IIA układu okresowego. Grupa ta obejmuje także następujące pierwiastki: beryl (Be), magnez (Mg), wapń (Ca), stront (Sr) i bar (Ba).

Rad jest srebrzystym metalem, dość miękkim, o ciężarze właściwym około $5,0 \text{ g/cm}^3$. Topi się w temperaturze 973 K, a wrze w 2010 K. Należy do metali nieszlachetnych. Pod względem właściwości chemicznych rad odpowiada swym lżejszym homologom, a szczególnie barowi. Z łatwo i trudno rozpuszczalnymi solami baru współkrystalizuje izomorficznie. Z tlenem atmosferycznym reaguje powoli, tworząc tlenek radu RaO . Z wodą reaguje dość gwałtownie, tworząc wodorotlenek Ra(OH)_2 . We wszystkich związkach występuje na drugim stopniu utleniania.

W przyrodzie występują cztery izotopy radu: ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,66$ dnia), ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,7$ lat), ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1620$ lat) i ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43$ dni), należące do naturalnych szeregów promieniotwórczych (rys. 1—3). Rad i uran często związane są z sobą genetycznie, dlatego pierwiastki te współwystępują. Rad występuje w przyrodzie w bardzo małych ilościach we wszystkich minerałach uranowych. Najbogatszym w rad minerałem jest blenda smolista U_3O_8 , stanowiąca główne źródło tego pierwiastka. Zawiera ona jednak zaledwie 0,14 g radu na 100 kg surowca. Drugim źródłem radu jest karnotyt $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. W karnotytach katangijskich (Republika Kongo) zawartość radu wynosi w przybliżeniu 1 g na 40 t rudy, a w karnotytach kanadyjskich — 1 g na 6—7 t rudy. Ze względu na tak małe stężenie wydobywanie radu z rud uranowych jest bardzo żmudne i kosztowne. W toku przeróbki rud uranowych rad strąca się razem z barem, odgrywającym wobec niego rolę nośnika.

Wszystkie izotopy radu wykazują silną radioaktywność i mogą być łatwo wykrywalne w środowisku. Żywe organizmy zawierają mniej radu niż wynosi jego ilościowy udział w litosferze. Znane są jednak rośliny koncentrujące rad w ilości nawet dziesięciokrotnie większej.

2.1.3. Uran

Pierwiastek uran został odkryty w 1789 r. przez M.H. Klaprotha w blendzie smolistej, która jest jedną z najważniejszych rud uranu. Początkowo wydzielono z blendy smolistej żółty osad będący tlenkiem uranu UO_3 , a następnie, w postaci czarnego proszku, tlenek uranu UO_2 , który rzekomo, zdaniem Klaprotha, miał być metalicznym uranem. Dopiero po 50 latach udało się, redukując chlorek uranu UCl_4 za pomocą metalicznego potasu, otrzymać naprawdę wolny

uran. Dokonał tego E. Péligot, który w 1841 r. zdołał otrzymać uran w postaci srebrnobiałego metalu (E i c h s t a e d t 1973).

Uran (U, $Z = 92$) należy wraz z aktynem (Ac, $Z = 89$), torem (Th, $Z = 90$), protaktynem (Pa, $Z = 91$) oraz pierwiastkami transuranowymi ($Z > 92$) do podgrupy aktynowców. W przypadku aktynowców tylko początkowe pierwiastki (do $Z = 92$) pojawiają się w przyrodzie, dalsze są otrzymywane przeważnie w bardzo małych ilościach w wyniku sztucznych przemian jądrowych. Wszystkie pierwiastki grupy aktynowców są pierwiastkami promieniotwórczymi.

Naturalny uran ma trzy izotopy: ^{238}U (99,2745%, $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ lat), ^{234}U (0,0055%, $T_{1/2} = 2,484 \cdot 10^5$ lat), ^{235}U (0,72%, $T_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$ lat) (D e l a - c r o i x i in. 2002). Izotopy ^{238}U i ^{235}U stoją na czele rodzin promieniotwórczych, natomiast ^{234}U jest produktem kolejnych rozpadów ^{238}U (α , β^- , β^-).

Uran może przyjmować +III, +IV, +V i +VI stopień utlenienia. W roztworach wodnych najczęściej tworzy jony: U^{3+} o barwie purpurowej, U^{4+} o barwie żółtozielonej, UO^{2+} — jasnoniliowej i UO_2^{2+} — o barwie żółtej. Najtrwalszy jest jon uranylowy UO_2^{2+} , tworzący się w VI stopniu utlenienia. Uran trudno ulega redukcji.

Uran jest podobnym do stali, błyszczącym metalem o temperaturze topnienia 1405 K i temperaturze wrzenia 2070 K. Jest pierwiastkiem aktywnym, reagującym praktycznie ze wszystkimi pierwiastkami, poza gazami szlachetnymi. Na powietrzu ulega utlenieniu, w podwyższonych temperaturach jest reaktywny. Łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach. Reaguje również z metalami, tworząc wiele związków międzymetalicznych.

Ilość uranu w skorupie ziemskiej ocenia się na 0,0004%; pod względem rozpowszechnienia zajmuje on 47 miejsce wśród pierwiastków (B i e l a ń s k i 1997). Jest składnikiem około 80 rud, w stanie wolnym natomiast nie występuje wcale, gdyż w powietrzu natychmiast łączy się z tlenem. Jest metalem szlachetnym, a jego rudy są na ogół rozproszone i mają niepozorny wygląd. Najważniejszą i najdawniej znaną rudą uranu jest blenda smolista (smółka) U_3O_8 . Od czasu wykrycia procesu rozszczepienia jądra uranu i skonstruowania pierwszego reaktora atomowego wytwarzanie metalicznego uranu nabrało dużego znaczenia strategicznego. Odtąd podjęto intensywne poszukiwania nowych, nawet najuboższych złóż uranu. Spośród innych minerałów uranowych pewne znaczenie ma karnotyt (wanadan potasowo-uranylowy) $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i torbenit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PbO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, spotykany w pegmatytach. Za najważniejsze źródła tych rud uchodzą: Republika Kongo (Katanga), Kanada Południowa (Le Bine-Point nad Jeziorem Niedźwiedzim), Stany Zjednoczone (stan Utah i Kolorado) i Ameryka Południowa. Uran występuje jeszcze w fosforytach (Stany Zjednoczone — Floryda), które zawierają około 0,01% U_3O_8 , oraz w łupkach (Stany Zjednoczone — okręg Chattanooga) o zawartości uranu 0,0006%. Złoża uranowe zalegają również w Turkiestanie na terenach b. Związku Radzieckiego. Uran w ilościach 0,05% może pojawiać się także

w piaskach monacytowych (B i e l a ń s k i 1997). W postaci izomorficznych domieszek uranu występuje też w wielu minerałach, np. cyrkonie, monacycie i innych. Wyjątkowo duże koncentracje uranu spotykamy niekiedy w biolitach, w kambryjskich węglach kamiennych w Szwecji i w niektórych ropach naftowych (M a c i o s z c z y k 1987).

2.2. Zarys geochemii badanych radionuklidów w skorupie ziemskiej i w wodzie

Uran, tor i potas są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Ze względu na fakt, iż czas połowicznego zaniku izotopu ^{238}U jest w przybliżeniu równy wiekowi Ziemi pozostałe radionuklidy wchodzące w skład szeregu uranowego również występują w skorupie ziemskiej. Znajduje się je w skałach, glebie, wodach mórz, jezior i rzek.

Średnia krystalograficzna abundancja uranu i toru wynosi odpowiednio 2,8 ppm i 10 ppm, a typowe wartości wahają się odpowiednio w granicach 1,5–6,5 ppm i 6–20 ppm (P o l a ń s k i 1988). Średni stosunek Th/U w większości skał wynosi od 3,5 do 1.

2.2.1. Radon

Znanych jest około 27 izotopów radonu, od ^{200}Rn do ^{226}Rn , natomiast w środowisku naturalnym występują najczęściej trzy z nich: ^{219}Rn , ^{220}Rn , ^{222}Rn . Stężenie radonu w środowisku geologicznym uwarunkowane jest koncentracją jego radionuklidów macierzystych z szeregów promieniotwórczych, w tym głównie zawartością radu, a zatem składem oraz budową geologiczną skał i gleby. Radon ze względu na swą chemiczną bierność nie wchodzi w związki z innymi pierwiastkami. Jako gaz może ulatniać się z zawierających go minerałów, wykazując tym samym podobieństwo do helu i argonu. Proces ten zachodzi w minerałach drobno- lub mikrokryształicznych, takich jak karnotyt. Decydującym czynnikiem zarówno jeśli chodzi o emanację radonu, jak i dalszy jego transport jest porowatość skał. W taki sposób może przedostać się w górne warstwy litosfery, gdzie jest pochłaniany przez gleby i zwietrzeliny, podnosząc ich promieniotwórczość. Zdolność tę ma jednak głównie najdłużej życiowy z izotopów — ^{222}Rn , o $T_{1/2} = 3,82$ dnia. Jednak w niektórych regionach świata duże zainteresowanie naukowców budzi toron ^{220}Rn , który mimo krótkiego czasu połowicznego zaniku ($T_{1/2} = 55,6$ s) w przypadku podwyższonego stężenia ^{232}Th w glebie może również przedostawać się do pomieszczeń mieszkalnych.

Miarą uwalniania radonu jest współczynnik emanacji, informujący o liczbie procentowej atomów, które wydostały się na zewnątrz skały. Radonowi w ucieczce mogą pomagać węglowodory gazowe. Przenikając przez skały, wychwytyują one radon i przenoszą go na powierzchnię. Zjawisko to może być pomocne w poszukiwaniu złóż ropy naftowej (S o l e c k i 1997).

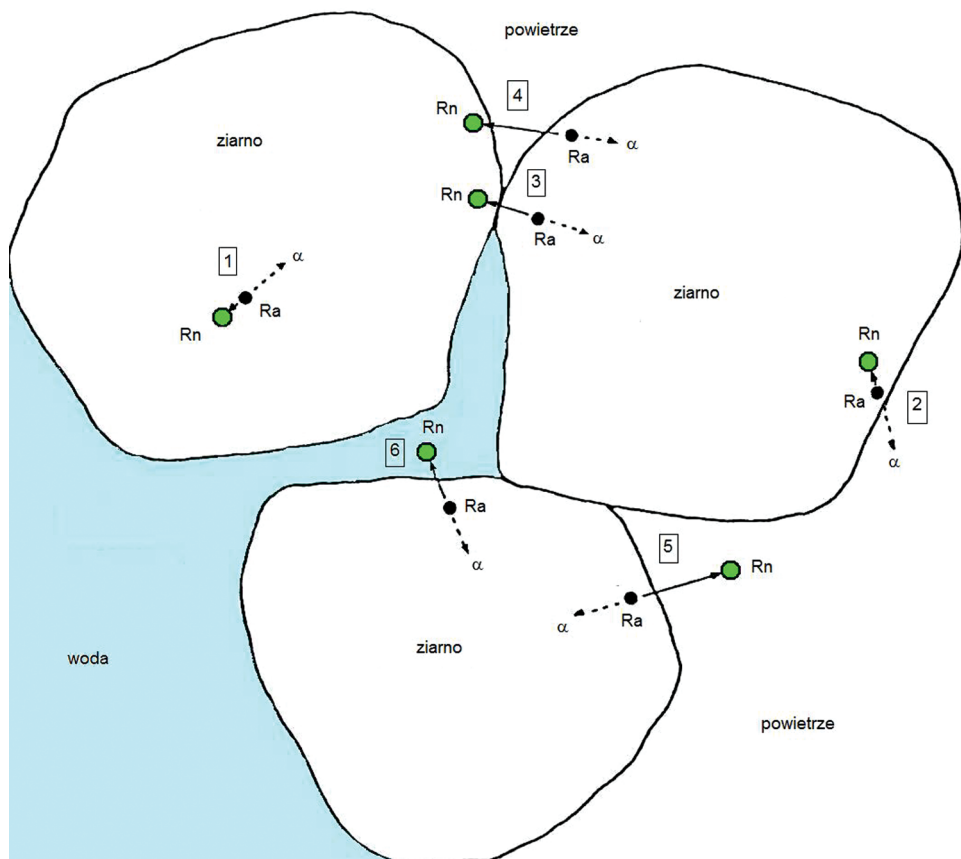
Podwyższone stężenie radonu odnotowuje się często w powietrzu niewietrzonych podziemnych kopalń rud metali, węgla i oczywiście uranu. Radon, ulegając kolejnym rozpadom, jest źródłem krótkożyciowych izotopów, które mogą łączyć się z cząsteczkami pyłów, tworząc tzw. aerozole promieniotwórcze.

Innym czynnikiem pomagającym w transporcie radonu są wody podziemne przepływające w szczelinach i uskokach skalnych. W wodzie podziemnej radon pojawia się w stanie rozpuszczonym, a jego stężenie aktywności waha się od kilku bekereli na litr do tysięcy bekereli na litr. Najwyższe stężenia aktywności obserwuje się w wodach płynących przez podłoża skalne. W wodach powierzchniowych radon z reguły pojawia się w stężeniach bardzo niskich (H e t m a n i in. 1999; K o z ł o w s k a i in. 1999a, 2001; P r z y l i b s k i i in. 2004b; W a l e n c i k i in. 2006a).

Chemiczny skład wody podziemnej nie ma wpływu na stężenie radonu. Głównymi czynnikami wpływającymi na stężenie radonu w wodzie są: stężenie aktywności ^{226}Ra w skałach i w glebie, porowatość skał oraz współczynnik emanacji radonu ze skał (P r z y l i b s k i i in. 2002d; P r z y l i b s k i 2005). Na mobilność radonu wpływ wywiera głównie dyfuzja i procesy transportu spowodowane ruchem fazy gazowej lub ciekłej (S a l i h i in. 2004). Z powodu relatywnie krótkiego czasu życia odległości, na jakich może się przemieszczać radon, wynoszą kilka metrów. Brak równowagi pomiędzy radonem a pozostałymi pierwiastkami szeregu promieniotwórczego spowodowany jest dyfuzyjną ucieczką radonu. Z reguły stężenie aktywności radonu w wodzie podziemnej jest znacznie wyższe niż stężenie aktywności pozostałych radionuklidów w szeregu promieniotwórczym (K o z ł o w s k a i in. 1999b, 2007b; P r z y l i b s k i i in. 2002b, 2002c).

Radon jest gazem szlachetnym i nie tworzy związków chemicznych ani nie adsorbuje się w otaczającym środowisku w warunkach naturalnych. Jednakże zaobserwowano słabe korelacje pomiędzy radonem a niektórymi izotopami trwałymi w wodach podziemnych (S a l i h i in. 2004). Badania I. Saliha pokazały, że jony fluorkowe, zwłaszcza w niskich pH, silnie zaburzają transport radonu w wodzie. W wyższych stężeniach jonów fluorkowych transport radonu jest słaby. Salih zasugerował, że jony fluorkowe zaburzają przyłączanie radonu do mikrokropelek lub redukują jego ilość w wodzie, a tym samym redukują mobilność radonu. Inne badania również potwierdzają korelacje pomiędzy radonem a fluorem (V e e g e r, R u d e r m a n 1998). Fluor w granicie jest geochemicznie związany z występowaniem minerałów ze związkami uranu, stąd oba te pierwiastki pojawiają się w obszarach granitowych.

Radon ^{222}Rn powstaje ze znajdującego się w obrębie ziaren mineralnych radu ^{226}Ra w wyniku rozpadu α . Nowo powstały atom radonu uzyskuje pewną energię odrzutu, wynoszącą w przybliżeniu 86 keV ($E_{\text{Rn}} = E_{\alpha} \cdot M_{\alpha}/M_{\text{Rn}}$). Atomy radonu mogą wydostawać się z ziaren mineralnych i dostawać się do przestrzeni porowej (rys. 8), w której znajduje się powietrze lub płyny geologiczne (głównie woda, rzadziej ropa naftowa czy gaz ziemny). Proces taki nosi nazwę emanacji radonu.



Rys. 8. Emanacja (uwalnianie się) radonu z ziaren mineralnych do środowiska szczelin, pęknięć i porów (woda jako przykładowy ośrodek wypełniający szczeliny) (wg B u d z a n o w s k i 1994)
1—4 — „Rn związany”, 5, 6 — „Rn uwolniony”

Od lokalizacji atomu radu w obrębie ziarna mineralnego (w środku ziarna lub w pobliżu jego powierzchni) oraz kierunku emisji atomu radonu podczas rozpadu α (w kierunku środka ziarna lub jego powierzchni) zależy to, czy nowo powstały atom radonu dostanie się do przestrzeni porowej, czy też nie. Jeżeli atom radu znajduje się w pobliżu środka ziarna (rys. 8, przypadek 1), to bez względu

na kierunek emisji atom radonu nie będzie mógł wydostać się poza ziarno mineralne. Nawet gdy atom radu zlokalizowany jest w pobliżu krawędzi ziarna, to nowo powstały atom radonu może pozostać w obrębie ziarna mineralnego, jeżeli kierunek jego emisji będzie do centrum ziarna (rys. 8, przypadek 2). Gdy atom radu znajduje się w pobliżu krawędzi ziarna mineralnego, wówczas atom radonu może zostać wyemitowany na zewnątrz ziarna — albo bezpośrednio do sąsiedniego ziarna mineralnego (rys. 8, przypadek 3) bądź do przestrzeni porowej.

W sytuacji gdy przestrzeń porowa wypełniona jest powietrzem, atom radonu może przez nią przelecieć i wbić się w inne ziarno mineralne (rys. 8, przypadek 4). Atom radonu może także pozostać w przestrzeni między ziarnami (rys. 8, przypadek 5). Gdy przestrzeń porowa jest wypełniona wodą, wówczas wyemitowany do niej atom radonu jest szybko wyhamowywany (rys. 8, przypadek 6). Pozostanie atomu radonu w obszarze pomiędzy ziarnami jest w takim przypadku bardzo prawdopodobne. Rozpuszczony w wodzie radon pozostaje w niej do czasu aż się rozpadnie lub zostanie uwolniony do powietrza.

Stężenie radonu w powietrzu glebowym wynosi od kilku do kilkudziesięciu kilobekereli na metr sześcienny, natomiast w warunkach anomalnych może osiągać setki kilobekereli na metr sześcienny. W kopalniach Jachymowa (Republika Czeska) odnotowano nawet stężenia wynoszące do 330 kBq/m^3 . Koncentracja radonu w powietrzu atmosferycznym jest znacznie niższa. Na terenie Polski średnie roczne stężenie radonu w atmosferze wynosi $4,4 \text{ Bq/m}^3$ (B i e r n a c k a i in. 1991).

2.2.2. Rad

W naturalnym środowisku rad często towarzyszy uranowi. Z punktu widzenia chemicznego rad należy do wapniowców i tworzy kationy dwuwartościowe. Sam nie tworzy własnych minerałów. Zawartość radu w skorupie ziemskiej wynosi średnio 10^{-6} ppm (S o l e c k i 1997). Średnia promieniotwórczość skorupy kontynentalnej związana z radem to 36 Bq/kg (E i s e n b u d, G e s e l l 1997). Bywa, że rad częściowo lub całkowicie oddziela się od uranu. Młode geologiczne minerały często zawierają rad, a nie zawierają uranu. Przykładem mogą tu być baryty powstałe z roztworów hydrotermalnych. W tym przypadku takie zachowanie się radu można tłumaczyć zjawiskiem wzajemnego zastępowania jonów, np. baru, ołowiu czy strontu jonami Ra^{+2} (P o l a ń s k i 1974). Zjawisko to znajduje zastosowanie podczas oczyszczania wód kopalnianych z tego pierwiastka oraz wydobywania samego radu. Niedobór radu w stosunku do uranu można odnotować także w wodzie morskiej, natomiast odwrotne zjawisko może występować w górnych partiach osadów dna morskiego. W przypadku wody morskiej za zaburzenie równowagi odpowiedzialne są różnice geochemiczne pomiędzy radem a uranem, a dokładnie — izotopem uranu ^{238}U a izotopem

toru ^{230}Th , który jest poprzednikiem izotopu radu ^{226}Ra . W środowisku morskim tor wytrąca się znacznie łatwiej niż uran. W rezultacie dochodzi do niedoboru ^{230}Th w wodzie morskiej, a w efekcie — do niedoboru powstającego z niego ^{226}Ra . Odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku osadów dna morskiego, gdzie w świeżo wytrąconych osadach tor ^{230}Th kumuluje się w nadmiarze w stosunku do uranu. Zjawisko koncentracji radu ^{226}Ra w osadzie pozwala określić wiek osadu oraz szybkość jego sedymentacji.

Stężenia aktywności izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra w przebadanych przez autorkę kilkunastu wybranych skałach metamorficznych i magmowych z obszaru Sudetów, z regionu Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czarniawa, przedstawione zostały w rozdz. 12.6.3. Otrzymane wyniki wahały się w przypadku ^{226}Ra od 2 ± 1 Bq/kg w kwarcytach do 103 ± 3 Bq/kg w granitognejsach, natomiast dla ^{228}Ra od < 1 Bq/kg w kwarcytach do 47 ± 5 Bq/kg w łupkach łyszczykowych. W skałach magmowych wartości obu izotopów mieściły się w zakresie 30—50 (± 3) Bq/kg.

Stężenie aktywności radu w wodzie zależy od stężenia aktywności radu w otaczającej skale oraz od mechanizmów takich, jak wytrącanie-rozpuszczanie oraz adsorpcja-desorpcja. Procesy te związane są z chemicznym składem wody (IAEA TRS 301 1984). W wodach podziemnych najwyższe stężenia radu zaobserwowano w wodach zawierających wysokie stężenia sodu, potasu, magnezu oraz wapnia (L e b e c k a i in. 1994).

W wodach o niskim zasoleniu rad występuje w postaci niezwiązanych kationów Ra^{2+} . Słabe związki z anionami chlorkowymi, węglanowymi i siarczanowymi są możliwe w solankach, lecz w wodach o niskim zasoleniu nie mają wpływu na transport radu. Koloidalny transport radu był badany w mniejszym stopniu, lecz porównując rad z barem, można wywnioskować, że tworzenie kolloidów może również działać jako forma transportu radu (IAEA TRS 310 1990). Dodatkowo rad może zostać współstrącony z siarczanem baru i ołowiu, podczas gdy współstrącanie z węglanem wapnia jest znikome.

Z czterech istniejących w przyrodzie izotopów radu najdłużej życiowe są ^{226}Ra i ^{228}Ra , przy czym izotop ^{226}Ra jest w literaturze o wiele dokładniej opisany niż ^{228}Ra . W niskozasolonych wodach gruntowych stosunek $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ waha się w bardzo szerokim zakresie. W publikacjach podawane są wartości tego stosunku od 0,07 do 41. Wody o większym zasoleniu były przedmiotem niewielu badań. Wartości literaturowe wahają się w ich przypadku od 0,44 do 4 i są znacznie niższe niż wartości stosunku $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ dla wód o niższym zasoleniu (IAEA TRS 310 1990). W większości przypadków wartość stosunku $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ była wyższa dla większych stężeń aktywności ^{226}Ra i ^{228}Ra . Stężenia aktywności ^{223}Ra i ^{224}Ra były badane w znacznie mniejszym zakresie niż stężenia aktywności ^{226}Ra i ^{228}Ra .

W polskich wodach podziemnych stężenie aktywności ^{226}Ra nie jest skorelowane ze stężeniem uranu (K o z ł o w s k a i in. 2007a) (tabela 30, rozdz. 12.5).

Występuje natomiast bliższy związek pomiędzy stężeniem aktywności ^{226}Ra a składem chemicznym wód podziemnych. Mały wpływ na ^{226}Ra w wodzie ma wartość stężenia radu w skałach zbiornikowych (rozdz. 12.6.3). W warunkach redukcyjnych rad, podobnie jak uran, praktycznie nie występuje w wodach podziemnych (M a c i o s z c z y k 1987).

2.2.3. Uran

Zarówno uran, jak i tor należą do grupy aktynowców, których wspólną cechą jest podobieństwo promieni jonowych. Z tego względu często można je spotkać w tych samych minerałach. Wraz ze swymi pochodnymi promieniotwórczymi decydują o promieniotwórczości minerałów i skał. Z geochemicznego punktu widzenia wykazują tendencje do koncentracji w kwaśnych skałach magmowych. Zarówno uran, jak i tor w tych skałach są czterowartościowe. Podstawowymi nośnikami uranu i toru są akcesoryczne minerały skałotwórcze: ksenotym, monacyt, allanit, cyrkon.

Uran w skałach magmowych może występować w sposób trwale związany w minerałach, jego część jednak może w łatwy sposób ulegać ługowaniu. W ten sposób ilość uruchomionego uranu może dochodzić do kilkudziesięciu procent. Luźno związana część uranu rozmieszczona jest na powierzchni ziaren minerałów skałotwórczych oraz wzdłuż szczelin skalnych. Jednym z czynników uruchamiających migrację uranu jest proces wietrzenia. Duża grupa minerałów uranonośnych akcesorycznych skał magmowych odznacza się jednak bardzo dużą odpornością na wietrzenie chemiczne. W wyniku tego minerały przenoszone przez wodę mogą wędrować w strefie hipergenicznej i nagromadzać się w różnych ilościach np. w piaskowcach. Pewna część minerałów zawierających uran podczas procesu wietrzenia ulega przeobrażeniu i rozkładowi. W efekcie mogą powstawać uwodnione tlenki — np. gummit, węglany — np. schrockingeryt, fosforany — np. autunit. Podczas wietrzenia skał magmowych uran jest utleniany do sześciowartościowego i w tej postaci ługowany z wietrzących skał. Poza skałami magmowymi o charakterze kwaśnym, spotykany jest także w skałach obojętnych czy zasadowych: lamprofirach, sjenitach czy kimberlitach. Przeciętna koncentracja uranu w granitach wynosi 4,7 ppm, w diorytach 2 ppm, a w skałach zasadowych — 0,9 ppm (S o l e c k i 1997).

Metamorficzne procesy rzadko przyczyniają się do powstania większych koncentracji uranu. Zwykle przeciętna zawartość uranu wynosi w nich od 2 ppm do 2,5 ppm. Podwyższone koncentracje uranu wiążą się zazwyczaj z pierwotnym, sedymentacyjnym wzbogacaniem osadu bądź też z intruzją magmową i zjawiskiem metamorfizmu kontaktowego.

W skałach osadowych zawartość uranu jest na ogół niewielka, np. w kwarcytach wynosi 0,4 ppm, natomiast w czarnych łupkach — 8 ppm (S o l e c k i

1997). Często podwyższone koncentracje uranu można spotkać w formie rozproszonej, np. w fosforytach. Jest to powodem adsorbowania uranu przez substancję organiczną, fosforyty i minerały ilaste.

Uran w wodach gruntowych najczęściej występuje w postaci ^{234}U i ^{238}U . Niskie stężenia ^{235}U w wodach naturalnych są konsekwencją niskiej abundancji ^{235}U w skorupie ziemskiej. Uran może występować na czterech różnych stanach utlenienia: +III, +IV, +V i +VI, lecz w wodach naturalnych jest obecny zwykle w stanie +IV oraz +VI. Stężenie aktywności uranu w wodach gruntowych zależy od wielu czynników: jego stężenia w skałach i w glebie, bliskości bogatych w uran skał oraz wody, pH wody i stopnia utlenienia uranu, stężenia węglanów, fluorków, fosforanów i innych składników w wodzie, które mogą formować związki uranu lub nierozpuszczalne minerały. Obecność bardzo sorpcyjnych składników, takich jak materia organiczna, oraz wodorotlenków żelaza i magnezu zaburza występowanie uranu w wodzie podziemnej. W środowiskach o niedoborze O_2 i pH mniejszym niż 7 uran jest bardziej stabilny w stanie utlenienia +IV (jony U^{4+}) niż w stanie utlenienia +VI (jon uranylowy UO_2). W warunkach utlenienia jony U^{4+} są utlenione do jonów uranylowych UO_2 (L a n g m u i r 1978).

Uran jest chemicznie niemobilny w stanie utlenienia +IV. Jest to spowodowane faktem, że ma on skłonność do wytrącania się w szerokim zakresie warunków naturalnych. Mobilność uranu jest natomiast zwiększona o rzędy wielkości, gdy jest on utleniony do stanu +VI. Dzieje się tak dlatego, że jony uranylowe (UO_2) są lepiej rozpuszczalne niż jony U^{4+} .

Rozpuszczalność uranu zależy również od jego mineralogicznej lokalizacji w skałach. W sprzyjających warunkach uran w postaci miki uranowej (UO_2) lub kalcytu (CaCO_3) może przeniknąć ze skały do wody. Na przykład w warunkach redukcji (potencjał oksydacji $E_h < 0$) mika uranowa jest nierozpuszczalna. Jednakże gdy E_h ma wartość średnią (około 0–0,2 V) w obecności węglanów, utlenianie i ługowanie uranu jest ułatwione i mogą tworzyć się stabilne związki uranylowe (L a n g m u i r 1978).

Znane jest również znaczenie materii organicznej podczas jej łączenia się z uranem i krążenia w przyrodzie. Najważniejszymi z naturalnych ligandów są kwasy humusowe. Rozpuszczają one, transportują i wytrącają uran w wodach naturalnych (I v a n o v i c h, H a r m o n 1982). Tworzenie związków uranu zależy od pH środowiska, ponieważ stopień jonizacji kwasów humusowych zmienia się w zależności od pH (S i l v a, N i t s c h e 1995). Substancje organiczne mają znaczenie podczas adsorpcji uranu w warunkach kwaśnych. W pH neutralnym przeważają związki węglanowe.

Największe wzbogacenia wód podziemnych w uran związane są ze strefami występowania jego złóż. W ich pobliżu obserwuje się duże ilości tego pierwiastka zarówno w wodach, jak i glebach, a częściowo nawet w żywych organizmach. Pozwala to na stosowanie metod hydrogeochemicznych, geochemicznych i biochemicznych podczas poszukiwania rud uranu.

2.3. Równowaga promieniotwórcza w środowisku naturalnym

Promieniotwórczość skał i gleby uzależniona jest od obecności ^{238}U i ^{232}Th oraz ich produktów rozpadu. Stężenie aktywności poszczególnych radionuklidów jest zdeterminowane przez rozpad promieniotwórczy, właściwości chemiczne i inne procesy fizyczne. W związku z tymi procesami pierwiastki mogą opuszczać wodę lub do niej przenikać, co będzie powodowało zaburzenie równowagi promieniotwórczej między radionuklidami szeregu. Nadmiar radionuklidu pochodnego w wodzie, a niedobór w skale jest przykładem tzw. frakcjonowania. Niektóre pochodne uranu i toru są zbyt krótkożyciowe, by ulec frakcjonowaniu od ich jąder macierzystych. Przykładem jest tu ^{222}Rn i jego krótkożyciowe pochodne. W warunkach niewielkiej dyfuzji radonu ^{222}Rn izotop ^{210}Pb jest zwykle w równowadze z jądrami macierzystymi ^{226}Ra . Jeżeli system nie jest zaburzony z zewnątrz, to osiągnięta jest tzw. równowaga wiekowa. W stanie równowagi stężenie aktywności jąder pochodnych jest równe stężeniu aktywności ich odpowiednich jąder macierzystych, a także stężenie aktywności maleje zgodnie z czasem połowicznego zaniku jąder macierzystych (Strzałkowski 1979) (rozdz. 1.1).

Skały i gleba oddziałują z wodą. W trakcie tego oddziaływania radionuklidy mogą być transportowane ze skał i gleby do wody przez rozpuszczanie, desorpcję, erozję lub odrzut jąder podczas rozpadu promieniotwórczego. W wodzie podziemnej zaburzenie równowagi pierwiastkowej i izotopowej występuje zarówno pomiędzy szeregami, jak i wewnątrz obu szeregów promieniotwórczych — uranowego i torowego. Najważniejszą przyczyną zaistnienia braku równowagi promieniotwórczej w wodzie podziemnej są różne właściwości fizyczne i chemiczne poszczególnych radionuklidów. Zaburzają one zdolność radionuklidów do rozpuszczania i transportu w wodzie. Chemiczne właściwości nuklidów mają wpływ na rozpuszczanie, adsorpcję, desorpcję, wytrącanie i sedymentację. Właściwości fizyczne, które różnicują się radionuklidy, to współczynnik dyfuzji i czas połowicznego zaniku.

Wartości stężeń aktywności izotopów ^{234}U i ^{238}U stanowią często przykład braku równowagi promieniotwórczej w szeregu uranowo-radowym. W minerałach niepoddanych działaniu czynników atmosferycznych stężenia aktywności izotopów ^{234}U i ^{238}U są jednakowe (Ivanovich, Harmon 1982; Osmond i in. 1983). Jednakże w wodzie podziemnej izotop ^{234}U ma prawie zawsze wyższą aktywność niż ^{238}U . Stosunki izotopowe $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ zmierzone w polskich podziemnych wodach źródłanych i mineralnych z regionu Karpat Zewnętrznych wahają się w granicach od 3 do 8 (Kozłowska i in. 2007a). Wyższe stosunki izotopowe są zwykle powiązane z niższymi stężeniami aktywności izotopów ^{234}U i ^{238}U . W literaturze publikowane są wartości stosunków aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynoszące aż 30 (Ivanovich, Harmon 1982;

H a k a m i in. 2001; C i z d z i e l i in. 2005). Powodem zwiększonej mobilności izotopu uranu ^{234}U mogą być trzy czynniki (S u k s i 2001):

1) transfer jąder pochodnych wywołany odrzutem α wprost przez granicę faz;

2) zwiększona podatność na rozpuszczanie w roztworze, wynikająca z:

a) przemieszczenia będącego efektem odrzutu jądra pochodnego:

— zniszczenie siatki krystalicznej i zerwanie wiązań,

— niestabilna lokalizacja, tj. międzywęzłowe miejsca lokalizacji w siatce,

b) utlenienia z U^{4+} na U^{6+} :

— związanego z różnicą potencjałów pomiędzy położeniem pierwotnym a po przemieszczeniu,

— związanego z samym procesem rozpadu;

3) chemiczne frakcjonowanie ^{234}Th .

Ze względu na średnią wielkość ziaren w skałach, która jest o rzędy wielkości większa niż odległość odrzutu jądra pochodnego wynosząca 20 nm, pierwszy mechanizm można uznać za nieistotny. Z punktu widzenia geochemii toru trzeci mechanizm wydaje się również nieistotny. Drugi mechanizm ewidentnie dominuje we frakcjonowaniu uranu. W szczegółowych rozważaniach J. S u k s i (2001) stwierdził, że utlenienie ^{234}U może być głównym powodem obserwowanego braku równowagi $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Model przewiduje, że narastający izotop ^{234}U dąży do formy łatwo wypłukiwanej, utlenionej, $^{234}\text{U}(\text{VI}+)$, w wyniku potencjału utlenienia powstałego pomiędzy pierwotnym położeniem w kryształach w miejscu rozpadu ^{238}U a nowym środowiskiem ^{234}U po przesunięciu spowodowanym przez odrzut. W tym modelu duży odrzucany atom ^{234}Th , przemieszczając się o kilkanaście nanometrów, przesuwając przed sobą mniejsze atomy tlenu, które na końcu tej trajektorii tworzą tzw. stos. Tam ^{234}Th rozpada się aż do powstania ^{234}U . Utleniające mikrośrodowisko powoduje łatwe utlenienie z $^{234}\text{U}(+IV)$ do $^{234}\text{U}(\text{VI}+)$.

3. Dawki promieniowania

Aby ocenić stopień zagrożenia spowodowany przez źródło promieniowania jonizującego, należy obliczyć dawkę pochłoniętego promieniowania, a następnie, jeśli jest to możliwe, ocenić biologiczne skutki napromienienia organizmu.

3.1. Rodzaje dawek promieniowania

Miarą jonizacji, jaka zachodzi w powietrzu pod wpływem promieniowania X lub γ , jest dawka ekspozycyjna (ang. *exposure dose*). Jest ona równa stosunkowi sumy ładunków elektrycznych wszystkich jonów jednego znaku dQ [C], wytworzonych przez promieniowanie jonizujące w elemencie objętości powietrza o masie dm [kg], do masy tego powietrza. Jednostką dawki ekspozycyjnej jest [C/kg]. Bardziej uniwersalnym pojęciem jest dawka pochłonięta D (ang. *absorbed dose*), gdyż ma sens w przypadku każdego rodzaju promieniowania i dla każdego materiału. Jest ona miarą pochłaniania przez różne materiały średniej energii promieniowania jonizującego dE , przekazanej elementowi materii o masie dm . Dawka pochłonięta mierzona jest w grejach [Gy]. Jednostką stosowaną do oceny zagrożenia promieniowaniem jonizującym jest siwert [Sv]. W siwertach mierzy się dawkę równoważną H (ang. *equivalent dose*), która liczbowo jest równa dawce pochłoniętej pomnożonej przez tzw. współczynnik wagowy zależny od rodzaju promieniowania (tabela 5) (Obwieszczenie 2007):

$$H_T = \sum_R w_R D_{TR}, \quad (24)$$

gdzie:

w_R — współczynnik wagowy danego typu promieniowania, zwany również współczynnikiem jakości,

D_{TR} — dawka promieniowania typu R pochłonięta przez tkankę T .

Współczynnik w_R jest największy dla cząstek α , ciężkich jonów oraz neutronów z zakresu energii 0,1—2 MeV. W praktyce stosuje się o rzędy wielkości mniejsze jednostki pochodne siwerta, takie jak milisiwert (1 mSv = 10^{-3} Sv) i mikro-siwert (1 μ Sv = 10^{-6} Sv).

Tabela 5. Współczynniki jakości promieniowania (Rozporządzenie RM 2005)

Rodzaj promieniowania i zakres energii R	Współczynnik jakości promieniowania w_R
Fotony wszystkich energii	1
Elektrony i miony wszystkich energii	1
Neutrony < keV	5
10 keV do 100 keV	10
> 0,1 MeV do 2 MeV	20
> 2 MeV do 20 MeV	10
> 20 MeV	5
Protony > 2 MeV (z wyłączeniem protonów odrzutu)	5
Cząstki α , ciężkie jony, fragmenty rozszczepienia	20

Pojęcie „dawka równoważna” używane jest w przypadku napromieniania jednego narządu lub tkanki, natomiast przy napromienianiu całego ciała, kilku narządów lub tkanek ma zastosowanie dawka efektywna E , wyrażająca się wzorem:

$$E = \sum_T w_T \sum_R w_R D_{TR}, \quad (25)$$

gdzie:

w_T — czynnik wagowy tkanki (narządu).

Wielkości współczynników wagowych dla wybranych narządów człowieka prezentuje tabela 6. Wynika z nich, że najbardziej narażone na promieniowanie są gonady, a następnie szpik kostny, płuca, jelito grube i żołądek. Mając na uwadze wielkość współczynników jakości promieniowania (tabela 5) i współczynników wagowych (tabela 6), łatwo wykazać, że dla danej dawki pochłoniętej dawka efektywna będzie największa przy napromienianiu całego ciała lub gonad cząstkami α bądź ciężkimi jonami, natomiast znikomo mała przy napromienianiu promieniowaniem β i γ skóry lub powierzchni kości.

Wymienione wielkości dozymetryczne stosowane są w obszarze dawek, dla których przyjmuje się hipotezę o liniowej zależności między efektem a dawką, czyli w przypadku dawek nie większych niż około 0,2—0,3 Sv.

Można również wyznaczyć równoważną dawkę obciążającą $H_T(\tau)$ (ang. *Committed equivalent dose*) oraz efektywną dawkę obciążającą $E(\tau)$ (ang. *Committed effective dose*) w ciągu określonego czasu τ . Całkowita dawka zakumulowana przez okres 70 lat (dzieciństwo, wiek młodości i dorosłość) lub 50 lat

Tabela 6. Współczynnik wagowy w_T dla narządów i tkanek (Rozporządzenie RM 2005)

Tkanka lub narząd T	Współczynnik wagowy w_T	Tkanka lub narząd T	Współczynnik wagowy w_T
Gonady	0,20	Przełyk	0,05
Czerwony szpik kostny	0,12	Pęcherz moczowy	0,05
Płuca	0,12	Tarczycza	0,05
Jelito grube	0,12	Skóra	0,01
Żołądek	0,12	Powierzchnia kości	0,01
Gruczoły sutkowe	0,05	Pozostałe organy	0,05
Wątroba	0,05	Całe ciało	1,00

(zawężony tylko do wieku dorosłego) w tkankach lub organach jest określana jako równoważna dawka obciążająca, natomiast suma równoważnych dawek obciążających, ważona współczynnikami wagowymi w_T , otrzymana przez cały organizm, jest efektywną dawką obciążającą (O l k o, W a l i g ó r s k i 2001; Rozporządzenie Rady Ministrów 2005).

Przy napromienianiu wewnętrznym spowodowanym wchłonięciem drogą pokarmową lub oddechową izotopu promieniotwórczego wyznacza się również graniczne roczne wchłonięcie, tzw. współczynnik ALI (ang. *Annual Limit of Intake*). Współczynnik ten określa wielkość aktywności substancji promieniotwórczej wprowadzonej do organizmu w ciągu roku, która spowoduje przekroczenie rocznej dawki granicznej.

3.2. Roczne dawki efektywne

Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2007) dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określa, że całkowita dopuszczalna dawka pochodząca od radionuklidów (z wyjątkiem trytu i radonu) wynosi 0,1 mSv/r. Jest to wartość zgodna z wytycznymi światowymi dotyczącymi wody pitnej (WHO 2004).

W Rozporządzeniu Rady Ministrów (2005) podano dawki od napromienienia wewnętrznego, spowodowane wniknięciem do organizmu długożyciowego izotopu promieniotwórczego. Rozporządzenie mówi, że „dla osób z ogółu ludności dawka graniczna, wyrażona jako dawka efektywna, wynosi 1 mSv w ciągu roku kalendarzowego, przy czym dawka graniczna, wyrażona jako dawka równoważna, wynosi w ciągu roku kalendarzowego: 1) 15 mSv — dla soczewek oczu; 2) 50 mSv — dla skóry, jako wartość średnia dla dowolnej powierzchni 1 cm² napromienionej części skóry”.

Roczna dawka efektywna D_{eff} może być obliczona, biorąc pod uwagę stężenie aktywności radionuklidu A_c [Bq/l], współczynnik konwersji dawki (inaczej: dawka efektywna przy jednostkowym wchłonięciu) W_D [Sv/Bq] oraz roczne spożycie wody w litrach V , zgodnie ze wzorem:

$$D_{eff} [\text{mSv/y}] = 1000 A_c W_D V. \quad (26)$$

Organizacje World Health Organization (WHO) oraz Environmental Protection Agency (EPA) przyjmują, że dorosły człowiek codziennie konsumuje 2 l wody (WHO 2004; National Research Council 1999). ^{222}Rn jest gazem szlachetnym i jego część jest usuwana podczas zużycia wody (N a z a r o f f i in. 1987). EPA oszacowała, że ilość wody, która jest przyjmowana za część, z której radon nie jest usunięty, wynosi 0,6 l na dzień (National Research Council 1999).

Tabela 7. Współczynniki przechodzenia substancji f_1 , współczynniki konwersji dawki W_D dla ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U (EU Commission Recommendation 2001, WHO 2004, Rozporządzenie RM 2005, D e l a c r o i x i in. 2002, Obwieszczenie 2007)

Radionuklid	Współczynnik przechodzenia substancji f_1 dla dorosłych	Dawki efektywne przy jednostkowym wchłonięciu W_D [Sv/Bq]
^{222}Rn	0,3	$0,35 \cdot 10^{-8}$
^{226}Ra	0,2	$2,8 \cdot 10^{-7}$
^{228}Ra	0,2	$6,9 \cdot 10^{-7}$
^{234}U	0,02	$4,8 \cdot 10^{-8}$
^{235}U	0,02	$4,6 \cdot 10^{-8}$
^{238}U	0,02	$4,4 \cdot 10^{-8}$

Współczynnik konwersji dawki odpowiada efektywnej dawce obciążającej po wchłonięciu danego radionuklidu o aktywności 1 Bq (Rozporządzenie Rady Ministrów 2005). Współczynniki konwersji dawki obliczane są zgodnie z tzw. współczynnikiem przechodzenia substancji f_1 , opisującym udział procesu przedostawania się substancji z jelita cienkiego do płynów ustrojowych. Proces ten zależy od typu związku, drogi wchłaniania oraz zastosowanego modelu biokinetycznego. Dawki efektywne przy jednostkowym wchłonięciu W_D w przypadku badanych radionuklidów oraz współczynniki przechodzenia substancji f_1 dla dorosłych zamieszczono w tabeli 7.

3.3. Efektywna dawka obciążająca

Pojęciem efektywnej dawki obciążającej $E(\tau)$ i równoważnej dawki obciążającej $H(\tau)$ określamy narażenie całego organizmu lub tkanki czy narządu

spowodowane wchłonięciem izotopu długożyciowego, wyznaczone dla okresu τ równego 50 lat (w przypadku dorosłego człowieka) lub 70 lat, uwzględniając wiek dziecięcy (O l k o, W a l i g ó r s k i 2001; Rozporządzenie Rady Ministrów 2005). Dawkę tę można wyznaczyć z zależności (uwzględniając wiek dziecięcy) (P e ń s k o 1997):

$$E, H(70) = A_{Ra} \cdot k \left(H_T^1 + 5 \sum_a H_T^a + 54 H_T^d \right), \tag{27}$$

gdzie:

- k — ilość wody spożytej przez przeciętnego człowieka, która w ciągu roku wynosi średnio 730 l,
- A_{Ra} — aktywność danego izotopu radu zawartego w wodzie (Bq/l),
- H_T^1 — obciążająca dawka efektywna na jednostkę aktywności dla niemowląt do pierwszego roku życia,
- H_T^a — obciążająca dawka efektywna na jednostkę aktywności dla dzieci w poszczególnych grupach wiekowych: $a = 5$ lat, 10 lat, 15 lat,
- H_T^d — obciążająca dawka efektywna na jednostkę aktywności dla dorosłych.

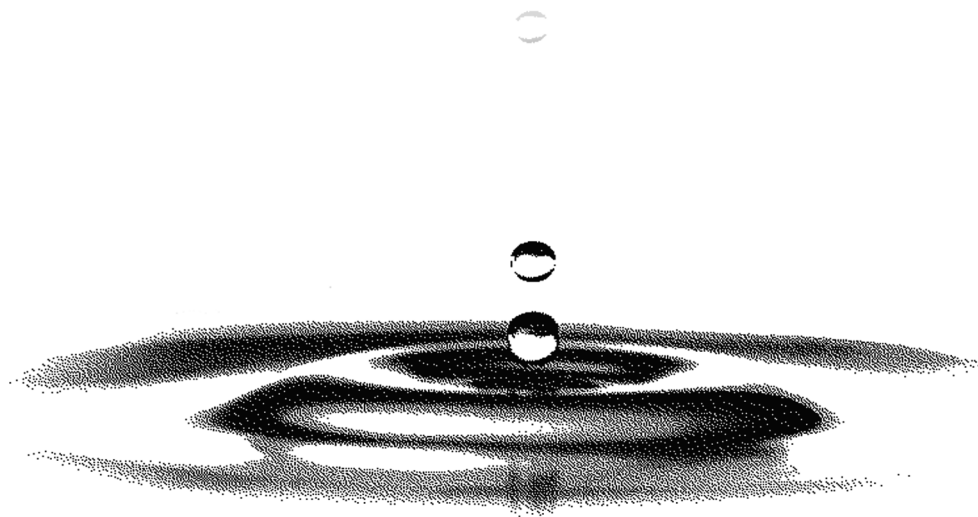
Tabela 8. Wartości współczynników dawkowych uzależnionych od wieku dla wchłonięć ^{226}Ra i ^{228}Ra drogą pokarmową (P e ń s k o 1997)

Izotop	Grupa wiekowa				
	1 rok	5 lat	10 lat	15 lat	dorośli
Obciążająca dawka efektywna na jednostkę aktywności [$\mu\text{Sv/Bq}$]					
^{226}Ra	2,6	1,3	0,73	0,42	0,36
^{228}Ra	8,2	1,4	0,80	0,46	0,38
Obciążająca dawka równoważna (powierzchnia kości) na jednostkę aktywności [$\mu\text{Sv/Bq}$]					
^{226}Ra	46	25	14	7,7	6,8
^{228}Ra	39	21	12	6,5	6,0

Wartości poszczególnych dawek obciążających na jednostkę aktywności, zwanych także współczynnikami dawkowymi, wyznaczone są z uwzględnieniem czasu narażenia człowieka na promieniowanie jonizujące, wieku człowieka oraz wartości części pochłoniętej skutecznej energii promieniowania. Wartości współczynników dawkowych dla izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra dla całego organizmu człowieka oraz dla pojedynczego narządu (powierzchnia kości) przedstawiono w tabeli 8. Jak widać, współczynniki dawkowe są największe w pierwszym roku życia człowieka, co jest związane z mniejszą odpornością organizmu niemowląt na promieniowanie jonizujące. Wielkość ta maleje wraz z wiekiem człowieka. Podobnie jest w przypadku napromieniania powierzchni kości. Biorąc pod uwagę przytoczone dane oraz fakt, że podstawowym poży-

wieniem dziecka w pierwszych dwóch latach życia jest mleko, które w przypadku dzieci niekarmionych piersią jest sporządzane z mieszanki mlecznej i wody, w tym często wody mineralnej, szczegółowe okresowe badanie tych wód na obecność pierwiastków promieniotwórczych, w tym izotopów radu, jest szczególnie istotne.

Stosowane metody pomiarowe



W niniejszej części przedstawiono główne metody pomiarowe fizyki jądrowej stosowane zarówno w świecie, jak i w kraju. Wszystkie wymienione metody zostały użyte w badaniach, których wyniki zaprezentowano w części trzeciej niniejszej pracy. Wiarygodność uzyskiwanych laboratoryjnie wyników pomiarowych zależy zarówno od jakości aparatury, jej czułości, jak i odpowiednio przygotowanej próby do badań. Wynika stąd potrzeba poszukiwania nowych technik, pozwalających na uproszczenie analizy radiochemicznej prób. Z udziałem autorki niniejszej pracy po raz pierwszy przetestowano metodę dysków pokrytych dwutlenkiem manganu (S a r a d 2000), pod kątem ich zastosowania w pomiarze zawartości izotopów promieniotwórczych uranu i radu w różnych wodach reprezentujących szeroki zakres mineralizacji całkowitej.

Prezentowane w tej części monografii techniki pomiarowe stosowane w laboratoriach krajowych nie odbiegają od standardów światowych. Różnica polega na możliwościach finansowych, które limitują częstotliwość wymiany aparatury na nowocześniejszą. Ponadto wysokiej klasy spektrometru mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie nie ma obecnie żadne polskie laboratorium. Autorka miała możliwość pracy na takim przyrządzie w laboratoriach badawczych IAEA w Seibersdorf pod Wiedniem, gdzie m.in. odbywała staż naukowy.

Należy dodać, iż w istniejących warunkach każda próba poddana analizie, zarówno stała, jak i ciekła, wymaga wstępnego przygotowania. Metodę poboru i przygotowania prób do analizy omówiono w rozdz. 9 niniejszego opracowania.

4. Spektrometria α

Spektrometria α znajduje zastosowanie w wielu dyscyplinach nauki, m.in. w: badaniach środowiskowych, fizyce medycznej czy badaniach geologicznych i geomorfologicznych (np. datowanie U-Th (H e r c m a n, G o s l a r 2002; H e r c m a n 2003)). Badania w tych dziedzinach wymagają dużej zdolności rozdzielczej detektora, dużej czułości i niskiego tła aparaturowego. Celem analizy jest określenie stężenia niskoaktywnych pierwiastków α -promieniotwórczych (naturalnych lub sztucznych) w próbce. Niektóre radionuklidy emitują promieniowanie γ o energii i natężeniu odpowiednim do pomiaru za pomocą spektrometrii γ , często jednak mamy do czynienia z czystymi emiterami promieniowania α . Zastosowanie spektrometrii α wymaga od badacza radiochemicznego wydzielenia interesującego izotopu promieniotwórczego z próby, a następnie przygotowania cienkiego źródła α -spektrometrycznego do pomiaru.

4.1. Przygotowanie źródła α -spektrometrycznego

Przygotowanie α -spektrometrycznego źródła polega na radiochemicznym przetworzeniu pobranej próbki w postać odpowiednią do pomiaru za pomocą spektrometru α . W tym celu należy wykonać następujące kroki:

- 1) przygotowanie próby,
- 2) zagęszczenie wstępne,
- 3) radiochemiczna separacja izotopów,
- 4) przygotowanie źródła radiochemicznego.

Wymienione etapy wymagają użycia silnych kwasów, żrących roztworów i zastosowania wysokich temperatur. Wytworzone źródło powinno być odporne mechanicznie, aby mogło być bezpiecznie wprowadzone do spektrometru, stałe pod względem chemicznym, wolne od wszelkich śladów kwasów i odczynni-

ków chemicznych, by nie dopuścić do zniszczenia komory spektrometru lub detektora.

Przygotowanie próby

W przypadku próbki stałej etap przygotowania próby można podzielić na następujące kroki:

- a) suszenie,
- b) mielenie,
- c) homogenizacja,
- d) spalanie,
- e) dodanie znacznika i/lub nośnika,
- f) rozpuszczenie.

Próbę należy zważyć przed i po suszeniu, aby określić zawartość w niej wilgoci. Następnie próbka zostaje zmielona i dokładnie wymieszana, by zapewnić jednorodność materiału (homogenizacja). Próby biologiczne (np. kości zwierząt) zostają spalone, w celu usunięcia materiału organicznego. Etap ten wymaga ostrożności ze względu na możliwość utraty części informacji w przypadku niektórych lotnych radionuklidów, np. plutonu. W przypadku prób skał pominięto etap spalania. Przed przystąpieniem do radiochemicznego rozpuszczenia próby należy dodać odpowiednią ilość znacznika izotopowego o znanej aktywności, dzięki któremu możliwe jest określenie tzw. wydajności chemicznej lub odzysku chemicznego. W ogólnym przypadku znacznik może być izotopem radioaktywnym lub stabilnym. Podczas analizy musi zachowywać się chemicznie w taki sposób, jak oznaczany radionuklid. Jeśli jest izotopem radioaktywnym, to należy uważać, by jego linie emisyjne były oddalone od linii emisyjnych radionuklidów mierzonych. Jeżeli zaś jest izotopem stabilnym, to matryca (czyli próbka) nie może go zawierać. W przypadku oznaczanych w pracy izotopów uranu $^{234,235,238}\text{U}$ zastosowano izotop ^{232}U o czasie połowicznego zaniku $t_{1/2} = 5,75$ lat i o energiach linii widmowych $E_\alpha = 5,32$ MeV (68,6%), 5,26 MeV (31,2%) (Firestone 1996) (National Institute of Standards and Technology — NIST USA). Aktywność stosowanego ^{232}U w roztworze wynosiła $0,1574 \pm 0,0098$ Bq/g. Do prób dodawano 0,1 g roztworu.

Przed przystąpieniem do radiochemicznej separacjiżądanego radionuklidu próbka musi zostać przeprowadzona w stan ciekły. Stosowane na świecie metody rozpuszczenia prób stałych zostały skrótowo zaprezentowane w tabeli 9. W niektórych przypadkach można wyekstrahować interesujące radionuklidy przez wylugowanie ich z próby w stężonych kwasach (metoda 1.) bez doprowadzenia do całkowitego rozpuszczenia matrycy. Metodę tę stosuje się m.in. w przypadku pomiaru promieniotwórczości sztucznej, gdzie eksperymentator zakłada osadzanie się interesujących pierwiastków na matrycy bez ich wbudowywania się w jej siatkę krystaliczną. Standardowo rekomendowane jest całkowite rozpuszczenie matrycy, zapewniające przeniesienie wszystkich żądanych

Tabela 9. Metody rozpuszczenia próby stałej

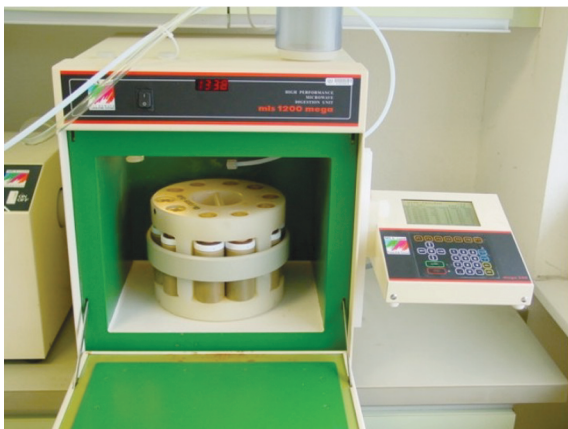
Lp.	Metoda	Charakterystyka	Zalety	Wady
1.	Ługowanie w kwasach	<ul style="list-style-type: none"> — gotowanie na gorąco w stężonym HNO_3, HCl — brak całkowitego rozpuszczenia matrycy, lecz wymywanie z matrycy interesujących izotopów 	<ul style="list-style-type: none"> — metoda szybka (rozpuszczenie, odrzucenie osadu, pomiar fazy ciekłej) 	<ul style="list-style-type: none"> — spora ilość pozostałości — niebezpieczeństwo utraty informacji, która pozostała w odrzuconym osadzie (niedoszacowanie wyników)
2.	Rozpuszczenie (mineralizacja) w kwasach	<ul style="list-style-type: none"> — mineralizacja sucha — wstępne spalenie próbki w kontrolowanej temperaturze (max 600°C) — mineralizacja mokra z wykorzystaniem stężonych, gorących kwasów, najpierw HF, potem HNO_3, HCl — prawie całkowita destrukcja matrycy — dobra metoda dla prób geologicznych, np. skał z SiO_2 	<ul style="list-style-type: none"> — metoda dająca dobre, precyzyjne rezultaty — jedynie stężony kwas HF może rozpuścić krzemiany 	<ul style="list-style-type: none"> — może nastąpić niecałkowite rozpuszczenie PuO_2 — brak całkowitej eliminacji fluorków — HF może nie być całkowicie usunięty przez odparowanie z HNO_3 lub HClO_4 (należy ewentualnie dodać H_3BO_3, by otrzymać gazowy BF_3) — długi czas trwania procedury
3.	Mineralizacja mikrofalowa	<ul style="list-style-type: none"> — umieszczenie próbki w odpowiednich stężonych kwasach w mineralizatorze mikrofalowym, co znacznie skraca czas jej rozpuszczenia 	<ul style="list-style-type: none"> — metoda szybka — całkowity odzysk analizowanych pierwiastków — całkowita mineralizacja materiału próbki — niewielka ilość używanych kwasów 	<ul style="list-style-type: none"> — wysoka cena mineralizatora mikrofalowego oraz pojemników teflonowych — może wystąpić utrudniona filtracja z powodu pozostałości koloidów
4.	Fuzja	<ul style="list-style-type: none"> — umieszczenie próbki w tyglu platynowym i podgrzanie — w przypadku materiałów zawierających krzemiany fuzja przeprowadzana jest w temperaturze 858°C, w obecności KF lub KHF, po czym następuje etap fuzji pirosiarczanowej — dla materiałów niezawierających krzemianów jedynie etap fuzji pirosiarczanowej i eliminacja fluorków — dla tlenków — fuzja z LiBO_2 (metaboran litu) 	<ul style="list-style-type: none"> — metoda bardzo szybka — po kilku minutach następuje rozpuszczenie próbki — brak wody w substancji rozpuszczonej — stosowana w przypadku: krzemianów, tlenków Me_2O_x, węglanów $\text{Me}_2(\text{CO}_3)_x$, siarczanów $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_x$ 	<ul style="list-style-type: none"> — wysoki koszt tygli platynowych (czasami trzeba użyć dużego tygla platynowego) — spora ilość używanego KF — nie nadaje się w przypadku chlorków Cl^-, siarczków S^{2-}, karbidów C^-, nieodpowiednia dla pierwiastków lotnych

radionuklidów do roztworu (Sill 1987a). Do rozpuszczenia prób gleby posłużono się metodą 2., rekomendowaną dla prób geologicznych zawierających krzemiany. Dobre efekty daje stosowanie metod 3. i 4., jednakże wymagają one drogiego sprzętu (mineralizator mikrofalowy, tygle platynowe, pojemniki teflonowe), a w przypadku fuzji również sporego doświadczenia eksperymentatora (Sill, Sill 1995). Zastosowanie mineralizatora mikrofalowego pod wysokim ciśnieniem skraca znacząco czas rozpuszczenia próby. Roztwór osiąga temperaturę wyższą od temperatury gotowania kwasów i następuje pełne rozpuszczenie próby oraz całkowity odzysk żądanych radionuklidów (fot. 1).

a)



b)



Fot. 1. Urządzenia do rozpuszczania prób:

a — metodą fuzji wysokotemperaturowej, **b** — w mineralizatorze mikrofalowym (tu z widocznym w środku zestawem pojemników teflonowych) (fot. IAEA)

W przypadku próby ciekłej eksperymentator musi zdecydować, co leży w sferze jego zainteresowań: roztwór, zawiesina czy całość próby. Jeżeli próba ma być rozdzielona na fazę stałą i ciecz, to należy przeprowadzić jej filtrację. Następnie należy zakwasić próbę, by nie dopuścić do namnożenia się materiału biologicznego. Jeżeli stosuje się znacznik radiochemiczny, to powinien on zo-

stać dodany po zakwaszeniu próby. Przed przystąpieniem do dalszych etapów procedury chemicznej rekomendowane jest pozostawienie próby ze znacznikiem przez około 24 h, w celu ustalenia się równowagi izotopowej pomiędzy dodanym znacznikiem a izotopami z szeregu uranowego (L'Annunziata 1998).

Zagęszczanie wstępne

Etap zagęszczania wstępnego stosowany jest opcjonalnie, gdy aktywność badanych izotopów jest niska i wymagane jest zagęszczenie większej ilości materiału próby.

Standardowo w przypadku próby stałej stosuje się ługowanie, odparowanie lub współstrącanie i odrzucenie pozostałego roztworu. W przypadku prób ciekłych można zastosować odparowanie lub współstrącanie. W badaniach przeprowadzanych w ramach niniejszej pracy etap ten nie był konieczny.

Radiochemiczna separacja izotopów

Etap radiochemicznej separacji izotopów przeprowadza się w celu wydzielania mikrogramowej ilości substancji z próby o wadze co najmniej 1 g. W przypadku gdy energie poszczególnych nuklidów α różnią się od siebie o od 15 keV do 30 keV, a więc wielkością porównywalną ze zdolnością rozdzielczą detektora półprzewodnikowego, zachodzi konieczność chemicznego rozdzielania poszczególnych nuklidów. W tym celu można zastosować różne metody radiochemiczne, np.: ekstrakcję chemiczną, współstrącanie lub chromatografię jonowymienną. Ostatnią z wymienionych metod posłużono się do separacji izotopów uranu w próbach wód i skał. Metoda ta polega na selektywnej adsorpcji i desorpcji jonów w odpowiedniej postaci na żywicy jonowymiennej. Przez kolumnę wypełnioną żywicą syntetyczną przepuszcza się roztwór zawierający mieszaninę pierwiastków. Jony charakteryzujące się większymi współczynnikami podziału zatrzymują się na początku wlotu kolumny, natomiast jony słabiej adsorbowane lub tworzące mniej trwałe kompleksy zostają wyparte do dalszych części kolumny. Jeżeli następnie zostanie przepuszczony czysty rozpuszczalnik, to w pierwszej kolejności ulegną wypłukaniu jony związane najslabiej, osadzone blisko wylotu kolumny, a w ostatniej kolejności — jony związane najmocniej, zatrzymane najbliżej wlotu. W ten sposób można nawet rozdzielić pierwiastki o podobnych właściwościach chemicznych i niskim stężeniu w badanym roztworze.

Przygotowanie źródła radiochemicznego

Uzyskany z kolumny eluent z żądanym pierwiastkiem jest roztworem wyjściowym do utworzenia źródła α -spektrometrycznego. Idealne źródło powinno być bardzo ciekłą warstwą danego pierwiastka badanej próbki naniesioną na

podkładkę. Obowiązuje ogólna zasada, że im cieńsze źródło, tym lepsza zdolność rozdzielcza widma otrzymanego w detektorze półprzewodnikowym. Jest wiele metod tworzenia cienkiego źródła α -spektrometrycznego. Ich zestawienie zawiera tabela 10. Dokładniejszy opis metod można znaleźć np. w pracy M.F. L'Annunziata (1998). Cienkie źródła α -spektrometryczne uranu otrzymano (stosując metodę współstrącania z fluorkiem neodymu NdF_3 i filtracji na podkładce polipropylenowej $0,1 \mu\text{m}$, $\phi = 25 \text{ mm}$ (Pall Corporation, Gelman Laboratory) (tabela 10, metoda 4.).

Tabela 10. Metody otrzymywania źródeł α -spektrometrycznych

Lp.	Metoda	Charakterystyka
1.	Sublimacja w próżni	<ul style="list-style-type: none"> — wymagana jest aparatura do podgrzania próby do wysokiej temperatury w próżni — próba jest odparowana, a następnie sublimowana na powierzchni podłoża — możliwość uzyskania zdolności rozdzielczej około 11 keV w detektorze półprzewodnikowym z barierą powierzchniową
2.	Rozpylanie elektrokapilarne	<ul style="list-style-type: none"> — wymagana jest aparatura, w której próba rozpuszczona jest w rozpuszczalniku organicznym, a następnie rozpylona przez ciekłą kapilarę w kierunku podkładki będącej katodą aparatu — uzyskiwane są bardzo cienkie źródła z dużą wydajnością — osiągane zdolności rozdzielcze — około 17 keV
3.	Depozycja spontaniczna	<ul style="list-style-type: none"> — bardzo często stosowana metoda do uzyskiwania trwałych źródeł α-spektrometrycznych. — próbka umieszczona jest w roztworze wodnym lub organicznym — uzyskiwane zdolności rozdzielcze $< 20 \text{ keV}$ — ewentualne zanieczyszczenia w próbce zaburzają proces depozycji — wymagany jest czysty roztwór
4.	Współstrącanie z wodorotlenkami lub fluorkami i filtracja	<ul style="list-style-type: none"> — metoda szybka i niedroga — metoda polega na współstrącaniu oznaczanego nuklidu jako wodorotlenku lub fluorku z użyciem ceru lub neodymu jako nośnika w celu otrzymania drobnego osadu; osad zostaje zdeponowany w wyniku filtracji na $0,1 \mu\text{m}$ membranowym filtrze, zatykając pory filtra i tworząc w ten sposób cienkie źródło α-spektrometryczne — osiągane zdolności rozdzielcze — około kilkadziesiąt kiloelektrownoltów
5.	Odparowanie z rozpuszczalnika organicznego	<ul style="list-style-type: none"> — próba rozpuszczona w roztworze organicznym zostaje naniesiona (np. za pomocą małej pipetki Pasteura) na dysk ze stali nierdzewnej, gdzie następuje jej odparowanie — w końcowym etapie można umieścić dysk nad płomieniem w celu usunięcia pozostałości organicznych
6.	Odparowanie z roztworu wodnego	<ul style="list-style-type: none"> — metoda podobna do poprzedniej — uzyskiwane są gorsze zdolności rozdzielcze, ze względu na nierównomierną depozycję próby na dysku podczas odparowania — jakiekolwiek sole obecne w roztworze wodnym osadzają się również na dysku w postaci kryształów

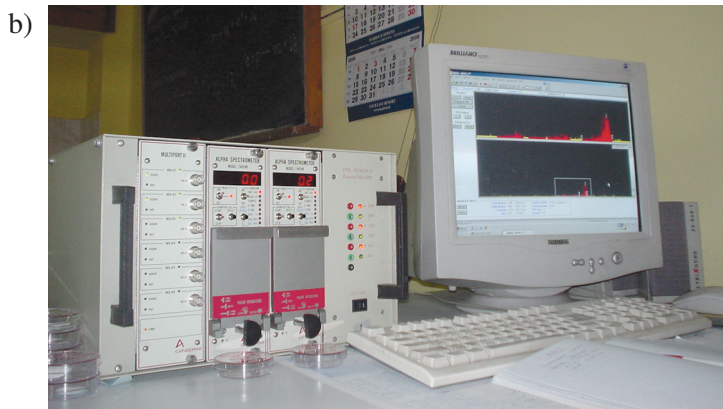
4.2. Pomiar promieniowania α z zastosowaniem detektora półprzewodnikowego

Rejestracja promieniowania α w spektrometrze dokonywana jest najczęściej z użyciem krzemowego detektora półprzewodnikowego z cienkim okienkiem wejściowym (fot. 2). Detektory dostępne obecnie na rynku to np. DJD (ang. *Diffused Junction Detector*) lub SBSD (ang. *Surface Barrier Silicon Detector*)



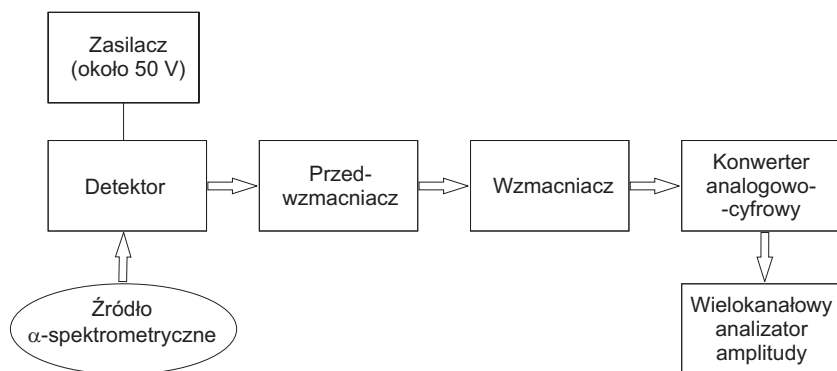
Fot. 2. Spektrometr α 7401VR firmy Canberra — Packard:

a — otwarta komora pomiarowa z widocznym detektorem półprzewodnikowym oraz źródłem α -spektrometrycznym, **b** — stanowisko pomiarowe w ZFJIZ



— detektor z barierą powierzchniową). W takich detektorach krzem typu n ma od frontu tzw. barierę powierzchniową ze złota, natomiast z tyłu — warstwę z aluminium jako kontakt oporowy. Dziedziny takie, jak: analiza radiochemiczna w badaniach środowiskowych, fizyce medycznej, geologii czy geomorfologii, wymuszają produkcję detektorów z niższym tłem, lepszą zdolnością rozdzielczą, wyższą wydajnością detekcji cząstek, większą odpornością i stabilnością pomiarową niż otrzymane w starszych rozwiązaniach. Nowoczesne detektory implantowane jonami, jak PIPS (ang. *Passivated Implanted Planar Silicon* — pasywowane, implantowane, krzemowe detektory planarne, firmy Canberra) lub *Ruggedized Detectors* (firmy Ortec) są najnowocześniejszymi zbudowanymi detektorami cząstek naładowanych i niemal pod każdym względem przewyższają jakością inne typy detektorów.

Napięcie pracy detektora wynosi kilkadziesiąt woltów. Cząstka α po przejściu przez detektor deponuje w nim swą energię, co wytwarza sygnał proporcjonalny do tej energii. Po wzmocnieniu w przedwzmacniaczu i wzmacniaczu sygnał trafia do konwertera analogowo-cyfrowego ADC, w którym jego amplituda porównywana jest z sygnałem rosnącym schodkowo. Numer „schodka” jest równocześnie adresem komórki pamięci, w której w trakcie pomiaru gromadzone jest widmo. Schemat blokowy przedstawiony na rys. 9 jest podobny do opisanego dalej schematu spektrometru promieniowania γ .



Rys. 9. Schemat blokowy jednokomorowego spektrometru promieniowania α

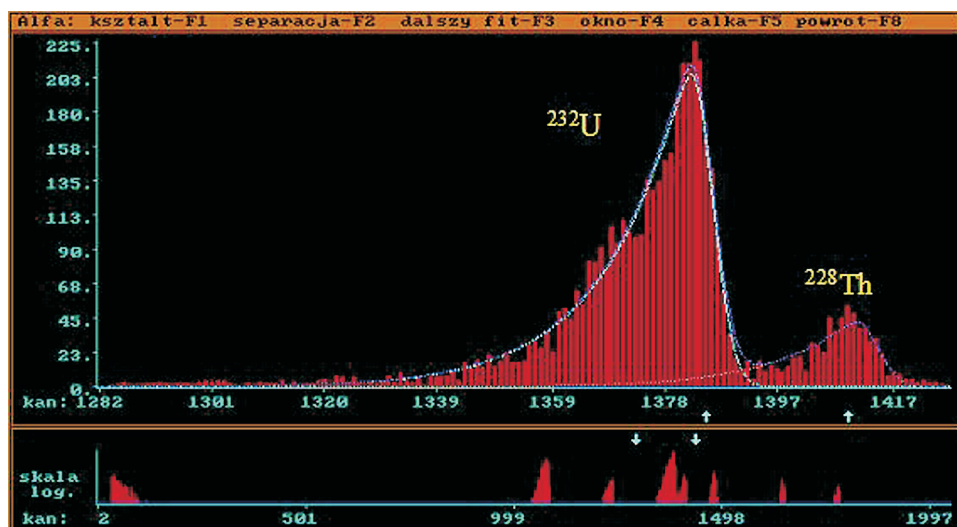
Najważniejszymi parametrami charakteryzującymi detektor promieniowania α są zdolność rozdzielcza FWHM (ang. *Full Width at Half Maximum*) i wysokość szumów tła. Wysoką zdolność rozdzielczą otrzymuje się w detektorach z cienkim okienkiem wejściowym na powierzchni detektora. Ogranicza to rozrzut energii cząstek, a co za tym idzie — nie powoduje poszerzenia linii widmowych. Ponadto mały prąd upływowy detektora zapewnia niskie tło, co również wpływa na dobrą zdolność rozdzielczą. W detektorach PIPS uzyskiwane

zdolności rozdzielcze wynoszą około 18–20 keV (w przypadku detektorów o powierzchni czynnej 300–450 mm²).

Na zdolność rozdzielczą mają wpływ również czynniki zewnętrzne, takie jak: odległość usytuowania źródła od detektora, promień źródła czy jego jakość. Wraz ze wzrostem odległości źródła od detektora maleje wydajność pomiarowa. Gdy źródło zostanie maksymalnie przybliżone do detektora, następuje wzrost wydajności pomiaru kosztem poszerzenia linii widmowych. Liczba cząstek wchodzących do detektora pod dużymi kątami zwiększa się, a tym samym zwiększa się rozrzut energii cząstek. Prowadzi to do pojawienia się od strony niskich energii asymetrii w kształcie linii widmowych, co może nawet spowodować przekrywanie się wzajemnie linii, które leżą bliżej siebie. Przykładowy fragment widma promieniowania α ukazujący wymienione problemy pomiarowe wraz z rozdzieleniem pokrywających się linii pokazano na rys. 10.

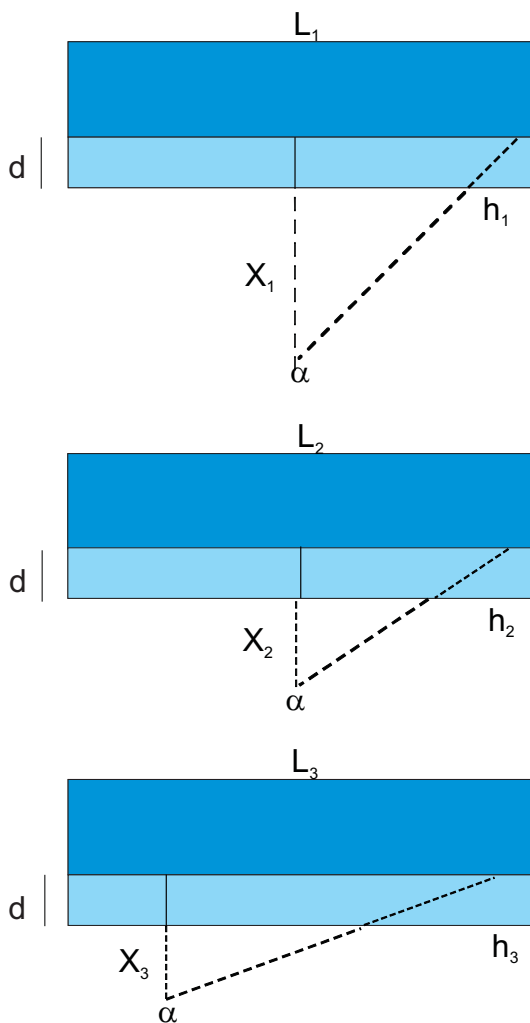
Podstawowym założeniem dotyczącym rozmiaru wytworzonego źródła α -spektrometrycznego jest, by średnica źródła nie przekraczała średnicy detektora. Optymalna wartość średnicy źródła powinna być równa średnicy powierzchni czynnej detektora. Oznacza to, że dla detektora o powierzchni czynnej 300 mm² optymalna średnica źródła wynosi 20 mm.

Jak już wspomniano wcześniej, źródło α -spektrometryczne musi być cennie i homogeniczne, aby uniknąć rozrzutu energii spowodowanego samoabsorpcją w źródle. Samoabsorpcja jest wprost proporcjonalna do gęstości źródła i odwrotnie proporcjonalna do stężenia aktywności. Dla typowych wartości stężeń aktywności otrzymywanych w przypadku źródeł środowiskowych samoabsorpcja jest z reguły zanedbywalna.



Rys. 10. Przykład rozdzielenia linii widmowych promieniowania α , dokonany za pomocą programu ALF (Mietelski 1989) dla próby wody mineralnej

Wpływ odległości źródła od detektora ($X_{1,2,3}$) oraz grubości warstwy martwej detektora (d) na pomiar został zaprezentowany na rys. 11, gdzie zobrazowano różne drogi wędrowki cząstki α ze źródła do warstwy czynnej detektora. Odcinki X_1 , X_2 i X_3 oznaczają drogi, jakie przebywają cząstki α ze źródła do detektora, wylatujące odpowiednio — centralnie ze źródła z dalszej odległości od detektora, centralnie z bliższej odległości oraz z bliższej odległości z położenia niecentralnego. Odcinki przedstawione na rys. 10 za pomocą symboli h_1 , h_2 i h_3 ilustrują drogi cząstki α wpadającej pod pewnym kątem do detektora w najbardziej niekorzystnych przypadkach. Widać wyraźnie różne odległości, które musi przebyć cząstka przez warstwę martwą detektora, co jest przyczyną straty jej energii. Dodatkowo dla wszystkich możliwych dróg cząstki α może nastąpić



Rys. 11. Różne warunki geometryczne pomiaru powodujące wystąpienie asymetrii linii widmowych:

$X_{1,2,3}$ — droga źródło — detektor, d — szerokość warstwy martwej detektora, $h_{1,2,3}$ — najdłuższa droga, po której podróżuje cząstka α przez warstwę martwą detektora, $l_{1,2}$ — promień źródła dla centralnie wylatującej cząstki; w trzecim przypadku L_3 jest odległością pomiędzy brzegiem detektora a niecentralnym wylotem cząstki ze źródła

ewentualna strata energii cząstki w samym źródle w przypadku wystąpienia samoabsorpcji (niezaznaczona na rys. 10). Z zależności geometrycznych można obliczyć długość niekorzystnego odcinka drogi h oraz stratę energii cząstek w warstwie martwej detektora na tej drodze.

Zgodnie z notacją z rys. 11, drogę h przedstawia zależność:

$$h = d \sqrt{\left(\frac{L}{d+X} \right)^2 + 1}, \quad (28)$$

gdzie:

- d — szerokość warstwy martwej,
- X — odległość źródło — detektor,
- L — promień powierzchni detektora.

Dla detektora o powierzchni czynnej 600 mm^2 (promień $l = 13,8 \text{ mm}$, $X_{1,2,3}$ — odpowiednio 40 mm, 4 mm, 3 mm) można obliczyć długości dróg $h_{1,2,3}$ wynoszące odpowiednio: 0,21 mm, 0,72 mm oraz 1,21 mm, co odpowiada stratom energii 0,03 MeV, 0,103 MeV oraz 0,173 MeV.

Odsunięcie źródła od detektora minimalizuje straty energii cząstek w warstwie martwej detektora, co powoduje polepszenie zdolności rozdzielczej linii spektralnych. Odbywa się to jednak kosztem wydajności pomiaru.

Ważnym czynnikiem wpływającym na stabilność pracy detektora jest unikanie jego kontaminacji. Pomiar źródła odbywa się w komorze próżniowej. Kontaminacja detektora jądrami odrzutu może mieć miejsce, jeżeli zostaną one zdeponowane na powierzchni czynnej detektora. W większości przypadków kontaminację detektorów PIPS można usunąć, czyszcząc je watką zanurzoną w acetonie, lecz nie jest to oczyszczenie idealne. Najlepszą metodą unikania kontaminacji jest przyłożenie ujemnego napięcia rzędu kilku woltów do źródła oraz utrzymanie w komorze niskiej próżni, jednak nie niższej niż 0,02 mbar (Mietelski 2003, Canberra — Packard 2007).

Tabela 11. Parametry techniczne detektora UltraTM 300-AS firmy Ortec

Parametr	Wielkość
Pole powierzchni	300 mm ³
Zdolność rozdzielcza dla linii 5,486 MeV ²⁴¹ Am	19 keV
Napięcie pracy	50 V

Tabela 11 prezentuje parametry techniczne detektorów używanych do pomiarów podczas realizacji niniejszej pracy za pomocą spektrometru promieniotwórczego α 7401VR firmy Canberra — Packard.

5. Technika ciekłoscytylacyjna

Detekcja radioaktywności za pomocą ciekłych scyntylatorów ma swój początek w niezależnych odkryciach H. Kallmanna i O. Reynoldsa z 1950 r., iż niektóre odczynniki organiczne emitują światło fluorescencyjne po bombardowaniu promieniowaniem jądrowym (L'Annunziata 1998). Fluorescencja lub fotony emitowane przez związki organiczne jako wynik wzbudzenia mogą zostać łatwo zamienione na wiązkę elektronów z użyciem fotopowielacza, a następnie zmierzone jako impuls elektryczny. Z uwagi na te odkrycia technika ciekłoscytylacyjna LSC (ang. *Liquid Scintillation Counting*) od wczesnych lat 50. ubiegłego wieku stała się popularną techniką detekcji i ilościowego pomiaru radioaktywności. Najbardziej użyteczna jest w badaniach środowiskowych, zwłaszcza w monitorowaniu niskich aktywności środowiskowych, a także w pomiarach wyższych aktywności w badaniach naukowych, w pomiarach radioizotopowych czy promieniowania wokół elektrowni jądrowych.

Duża popularność LSC jest konsekwencją niezliczonych korzyści, takich jak: wysoka wydajność detekcji cząstek (dla promieniowania α — 100%, dla wysokoenergetycznego promieniowania β — niemal 100%), ciągłe ulepszanie technik przygotowania próbek, automatyzacja pomiaru i przetwarzania danych oraz możliwy od kilku lat równoczesny pomiar różnych radionuklidów.

Do dziś LSC pozostaje jedną z najpopularniejszych metod w ilościowych analizach radionuklidów. Dotyczy to głównie pomiarów atomów emitujących promieniowanie α i β , ale także może służyć do pomiarów słabego promieniowania γ , elektronów Augera. Fotografia 3 przedstawia spektrometr ciekłoscytylacyjny WinSpectral 1414 α/β firmy Wallac znajdujący się w ZFJiJZ (Wallac 1995).

Środowiskowe badania z użyciem techniki ciekłoscytylacyjnej dotyczą pomiarów radionuklidów, zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych. W większości przypadków zastosowań środowiskowych stężenia radionuklidów są niskie i wkład od tła instrumentu jest istotny dla dokładności pomiaru. W latach 80. XX w. pojawiła się na rynku nowa generacja liczników, zwanych analizato-



Fot. 3. Spektrometr cie-
kłoscyntylacyjny Wallac
1414 WinSpectral α/β
znajdujący się w ZFJiJZ:

a — widok z zewnątrz, **b** —
wnętrze komory pomiarowej

rami LSA (ang. *Liquid Scintillation Analyzer*). Instrumenty te sklasyfikowano jako „niskoślów”, ponieważ zastosowane w nich rozwiązania techniczne redukujące tło pozwalają na pomiar dużo niższych aktywności. Dzięki nim możliwe stały się (L’A n n u n z i a t a 1998):

- wydłużenie limitu wieku w datowaniu radionuklidem ^{14}C z 40 tys. lat do 55 tys. lat, a nawet do powyżej 60 tys. lat,
- detekcja wartości około 1 Bq/l dla ^3H w wodach naturalnych bez wzbogacania elektrolitycznego.

Wraz z redukcją tła wprowadzono też analizatory wielokanałowe (MCA) i technologię mikrokomputerów, co znacznie uatrakcyjniło LSA w analizie środowiskowej. Tego typu niskoślów LSA stosowane są w następujących badaniach:

- pomiar radionuklidów naturalnych; wiele z nich mierzy się rutynowo na poziomach naturalnych środowiskowych w próbach wód, osadów, gleby i powietrza; dotyczy to radu, uranu, toru, ^{210}Pb , ^{222}Rn , ^{231}Pa ;
- monitorowanie środowiska wokół elektrowni jądrowych, w szczególności podczas wytwarzania mocy i przetwarzania paliwa jądrowego; prowadzone są badania radionuklidów wytworzonych przez człowieka, głównie emiterów β takich, jak: ^3H , ^{14}C , $^{89,90}\text{Sr}$, ^{90}Y , ^{99}Tc , ^{241}Pu ;
- sprawdzanie szybkości procesów w środowisku; obejmuje ono: datowanie radiowęglem, przemieszczanie się wody podziemnej, datowanie za pomocą ^3H , badania procesów sedymentacyjnych w środowisku morskim ^{234}Th (bioturbancja).

5.1. Przygotowanie próby do pomiaru

Technika ciekłoscyntylnacyjna polega na umieszczeniu próby zawierającej materiał radioaktywny w plastikowej lub szklanej fiolce scyntylnacyjnej, a następnie dodaniu odpowiedniego koktajlu scyntylnacyjnego. Fiolki plastikowe są nietłukące, a ich zaletą jest niższe tło i niższa cena. Fiolki szklane są przezroczyste, co pozwala na obserwację, czy próba jest jednorodna i pozbawiona osadu, koloru itp. Przykłady fiolek scyntylnacyjnych o objętości 10 ml i 20 ml, jakie stosuje się w ZFJiJZ, prezentuje fot. 4.

W przypadku prób rozpuszczanych w wodzie koktajl scyntylnacyjny musi składać się z trzech odczynników chemicznych: rozpuszczalnika organicznego, scyntylatora organicznego i emulgatora. Pierwotnie do badania prób wodnych



Fot. 4. Przykładowe rodzaje fiolek scyntylnacyjnych

stosowano rozpuszczalniki na bazie toluenu lub ksylenu, z dodatkiem scyntylatora typu POP z niewielką domieszką tzw. przesuwnika widma POPOP. W ZFJiJZ stosuje się komercyjnie dostępne na rynku koktajle scyntylacyjne, np. do pomiaru radonu Insta-Fluor Plus firmy Canberra — Packard, natomiast do pomiaru izotopów radu — mieszaninę w stosunku 3:1 scyntylatorów Insta-Gel oraz Ultima GoldAB firmy Canberra — Packard. W tym przypadku zastosowanie scyntylatora Insta-Gel pozwala na uzyskanie próby o konsystencji żelu, z kolei dodanie domieszki scyntylatora Ultima GoldAB poprawia wydajność rozdzielania impulsów pochodzących od promieniowania α i β .

Pierwotnie liczniki ciekłoscyntylacyjne stosowane były do pomiaru czystych emiterów β , nieemitujących odpowiedniego do pomiaru promieniowania γ . Tabela 12 skrótowo przedstawia sposób postępowania z próbą najczęściej oznaczanych w badaniach środowiskowych radionuklidów emitujących promieniowanie β oraz miejsce ich występowania w środowisku.

Tabela 12. Występowanie radionuklidów emitujących promieniowanie β w środowisku oraz wybór odpowiedniej metody przygotowania próby (L'An n u n z i a t a 1989)

Pierwiastek	$E_{\beta\max}$ [keV]	$T_{1/2}$ [lata]	Występowanie w środowisku	Przygotowanie próby
^3H	18,6	12,4	— naturalna produkcja w górnej atmosferze przez spalanie nuklidów, spowodowane promieniowaniem kosmicznym — pozostałości po testach z bronią jądrową — działalność reaktorów jądrowych	— kilkukrotna destylacja wody
^{14}C	156	5 730	— produkcja naturalna przez neutrony produkowane kosmicznie — testy z bronią jądrową — uwalnianie z urządzeń związanych z cyklem paliwa jądrowego	— synteza benzenu
^{63}Ni	65,9	100	— występowanie w wodzie chłodzącej reaktory jądrowe	— separacja i oczyszczanie z matrycy
$^{89,90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	546	28,5	— atmosferyczne testy z bronią jądrową — uwalnianie w cyklu paliwa jądrowego	— separacja radiochemiczna
^{99}Tc	293	$2,14 \cdot 10^5$	— testy z bronią jądrową — praca reaktorów	— separacja radiochemiczna
^{241}Pu	20,8	15,2	— opad z dawnych testów z bronią jądrową i uwalnianie do atmosfery — rozpad na silnie toksyczny ^{241}Am — uwalnianie w trakcie cyklu paliwa jądrowego	— separacja radiochemiczna — wymiana jonowa — spektrometria α ^{241}Am

Tabela 13. Występowanie radionuklidów emitujących promieniowanie α w środowisku oraz wybór odpowiedniej metody przygotowania próby (L'Annunziata 1989)

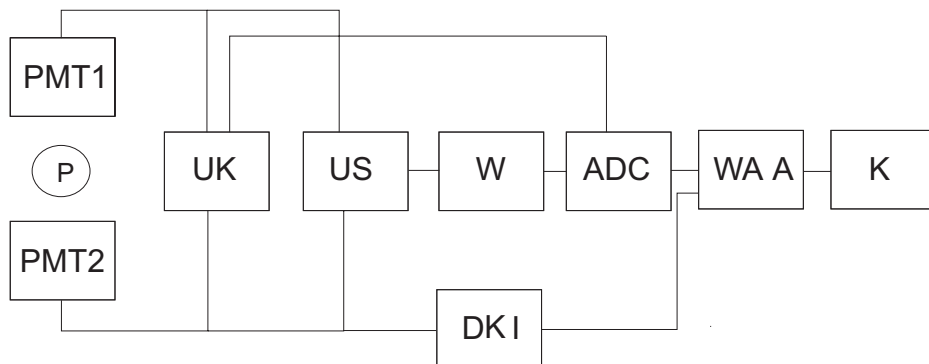
Pierwiastek	E [MeV]	$T_{1/2}$ [lata]	Występowanie w środowisku	Przygotowanie próby
Całkowita promieniotwórczość α (oprócz radu i radonu)	—	—	— zanieczyszczenie powierzchni — zanieczyszczenie wody	— filtr umieszczony w fiolce scyntylacyjnej z małą ilością scyntylatora ekstrakcyjnego (np. Alphaex), odpowiedniego dla prób niebędących roztworami wodnymi — odparowanie próby do suchej masy, rozpuszczenie w małej ilości kwasu, zmieszanie z odpowiednim scyntylatorem
^{226}Ra	4,67	1 620	— izotop naturalnie występujący w środowisku	— redukcja objętości próby, przepłukanie helem, szczelne zamknięcie próby na okres około 3 tygodni w celu narośnięcia pochodnych, zmieszanie ze scyntylatorem organicznym, pomiar radonu — współstrącanie z barem, oczyszczenie z pochodnych, zmieszanie ze scyntylatorem żelującym; pomiar ^{226}Ra oraz narastających pochodnych
^{222}Rn	5,2	3,82 d	— gaz szlachetny naturalnie występujący w środowisku, produkt rozpadu ^{226}Ra	— wychwyt Rn z powietrza do pojemników z węglem aktywnym, a następnie wypłukanie go scyntylatorem na bazie ksyleny — pobranie próby wody i dodanie jej wprost do scyntylatora niemieszanego z wodą w celu utworzenia systemu dwufazowego
^{234}U ^{235}U ^{238}U	4,77 4,39 4,19	$2,48 \cdot 10^5$, $7,04 \cdot 10^8$, $4,47 \cdot 10^9$	— naturalnie występujący w środowisku, w skałach, glebie i wodzie	— użycie scyntylatorów ekstrakcyjnych, następnie zmieszanie próby z odpowiednim koktajlem scyntylacyjnym; pokrycie dna fiolki materiałem odbijającym światło w celu polepszenia zdolności rozdzielczej
Transuranowce (Np, Pu, Am, Cm)	—	—	— produkty z testów z bronią jądrową i cykli paliwa jądrowego — długożyciowe o silnej toksyczności dla środowiska	— ze względu na obecność innych radionuklidów o wysokiej aktywności konieczna jest separacja i zagęszczanie badanych pierwiastków, a następnie zastosowanie odpowiedniego do techniki separacji koktajlu scyntylacyjnego

Zastosowanie techniki ciekłoscyntylacyjnej w spektrometrii nuklidów α -promieniotwórczych ograniczone jest jej dużo gorszą zdolnością rozdzielczą w porównaniu z półprzewodnikowymi metodami detekcji. Mimo to technika ta ma wiele zastosowań w pomiarach emiterów α w przypadkach, gdy dobra zdolność rozdzielcza nie jest konieczna. Dotyczy to pomiarów: toru, polonu, radu, radonu, uranu i transuranowców. W niektórych przypadkach, m.in. toru, energie emitowane przez poszczególne izotopy są od siebie tak oddalone, że pomimo złej zdolności rozdzielczej, możliwe jest ich oznaczenie. Natomiast w przypadku izotopów uranu zła zdolność rozdzielcza jest istotnym czynnikiem ograniczającym ich oznaczanie. Tabela 13 prezentuje sposób postępowania z próbą w przypadku radionuklidów emitujących promieniowanie α oraz ich występowanie w środowisku.

5.2. Pomiar aktywności techniką ciekłoscyntylacyjną

Do pomiarów prób zawierających substancje promieniotwórcze wykorzystano licznik ciekłoscyntylacyjny WinSpectral 1414 α/β firmy Wallac, pozwalający na separację impulsów pochodzących od cząstek α i β .

Fiolkę zawierającą badaną próbkę zmieszaną z koktajlem scyntylacyjnym umieszcza się w pojemniku na próby i wstawia do licznika. Pomiar aktywności prób jest całkowicie zautomatyzowany i sterowany za pomocą komputera. Podczas pomiaru fiolka wciągana jest pomiędzy dwa fotopowielacze (rys. 12). Całość umieszczona jest w osłonie ołowianej w celu redukcji tła promieniowania i ochrony przed działaniem światła. Emitowane w badanych roztworach



Rys. 12. Schemat elektroniczny licznika ciekłoscyntylacyjnego (Wallac LSC Manual 1995): **P** — fiolka z próbą, **PMT 1**, **PMT 2** — fotopowielacze, **UK** — układ koincydencji, **US** — układ sumacyjny, **ADC** — konwerter analogowo-cyfrowy, **WAA** — wielokanałowy analizator amplitudy, **K** — komputer, **W** — wzmacniacz, **DKI** — dyskryminator kształtu impulsu

wodnych promieniowanie wzbudza cząsteczki rozpuszczalnika, które następnie przekazują energię wzbudzenia cząsteczkom scyntylatora. Błyski świetlne rejestrowane są przez fotopowielacze, w których następuje ich konwersja na odpowiednie impulsy napięciowe o natężeniach proporcjonalnych do natężeń wywołujących je błysków świetlnych. Oba fotopowielacze pracują w koincydencji. Układ koincydencyjny przepuszcza tylko te impulsy, które są rejestrowane w tym samym czasie i pozwala wyeliminować tło własne licznika, którego źródłem jest termoisjacja elektronów z fotokatody fotopowielacza. Impulsy pochodzące z obu fotopowielaczy są zliczane w układzie sumacyjnym i wzmacniane. Układ sumacyjny umożliwia zrównoważenie różnic natężenia światła, spowodowanych miejscem rozpadu jądrowego w próbce. Ma to znaczenie w przypadku prób gaszonych. Wzmocniony impuls przechodzi do konwertera analogowo-cyfrowego pracującego w koincydencji z układem koincydencji obu fotopowielaczy. Następnie impulsy podawane są na wielokanałowy analizator amplitudy, który współpracuje z komputerem wyposażonym w układ cyfrowej analizy widm DSA (ang. *Digital Spectrum Analysis*) i pozwala na bieżąco obserwować widma energetyczne prób w całym zakresie kanałów (od 0 do 1024). Posługując się metodą podziału kanałów, można wybrać okna energetyczne, w których są obserwowane zliczenia i zarejestrowane w pamięci komputera.

Licznik ciekłoscyntylacyjny WinSpectral α/β 1414 zastosowany do badań w niniejszej pracy jest wyposażony w elektroniczny układ, umożliwiający separację impulsów α i β pochodzących od izotopów α - i β -promieniotwórczych. W celu rozróżnienia cząstek wykorzystano w nim metodę dyskryminacji kształtu impulsu, opierającą się na zależności pomiędzy jonizacją właściwą cząstki w scyntylatorze a czasowym przebiegiem impulsu świetlnego, będącym wynikiem oddziaływania cząstki w tym ośrodku. Scyntylator organiczny, w wyniku absorpcji cząstek o różnych ładunkach lub masach, wysyła impulsy świetlne o różnych czasach trwania. Proces emisji światła ze wzbudzonego scyntylatora może być przedstawiony w postaci sumy dwóch impulsów o kształcie wykładniczym tzw. składowej wolnej i szybkiej. Stałe czasowe tych składowych różnią się co najmniej o rząd wielkości. Większość światła emitowanego w procesie scyntylacji przypada na składową szybką, natomiast część emitowanego światła wchodzącego w skład składowej wolnej zależy od masy i ładunku cząstki jonizującej, a więc może stanowić źródło pozwalające na rozróżnianie cząstek, które oddały taką samą energię scyntylatorowi. Składowa wolna ma tym większe natężenie, im większe są straty energii cząstki na jednostkę drogi w scyntylatorze. Konsekwencją tego jest możliwość rozróżnienia przez układ elektroniczny licznika impulsów pochodzących od elektronów i cząstek α .

W celu prawidłowego rozdzielenia impulsów pochodzących od cząstek α i β trzeba ustalić próg napięciowy, powyżej którego impulsy będą zaliczane do cząstek α , a poniżej — do cząstek β . W oprogramowaniu licznika ciekłoscyntylacyj-

lacyjnego ten próg napięciowy został zastąpiony pewną bezwymiarową skalą, mogącą zmieniać się w przedziale od 1 do 255, na której należy wybrać optymalną wartość parametru PSA (ang. *Pulse Shape Analyzer*). Wartość tego parametru musi zostać określona dla każdego stosowanego koktajlu scyntylacyjnego. Metoda zastosowana do ustalenia parametru PSA, z której korzystano podczas realizacji tych badań, jest oparta na jednym źródle emitującym cząstki zarówno α , jak i β , jakim był wzorcowy roztwór izotopu radu ^{226}Ra . Wzorzec ten dodano do wody destylowanej i poddano takiej samej preparatyce chemicznej, jak badane próby wody. Gwarantowało to zachowanie identyczności geometrii pomiaru próby i wzorca. Próbę wzorcową mierzono ze zmieniającym się parametrem PSA. Następnie stosunek zmierzonej liczby zliczeń β do liczby zliczeń α , po odjęciu tła dla danej chwili czasu, porównywany był ze stosunkiem teoretycznym wyznaczonym z równań Batemana (rys. 6a, rozdz. 1.2). Po upływie 30 dni od chwili przygotowania próby, tzn. po czasie potrzebnym do ustalenia się stanu równowagi promieniotwórczej pomiędzy izotopem radu ^{226}Ra a jego pochodnymi, stosunek ten wynosi:

$$\frac{W_{226}^{\beta}}{W_{226}^{\alpha}} = \frac{2}{4} = 0,5, \quad (29)$$

gdzie:

W_{226}^{β} — aktywność względna składowej β rodziny radu ^{226}Ra ,
 W_{226}^{α} — aktywność względna składowej α rodziny radu ^{226}Ra .

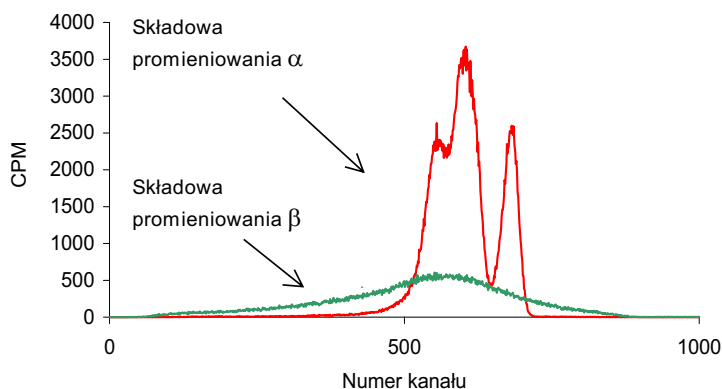
Stosunek ten porównany był ze stosunkiem liczby zliczeń dla określonego parametru PSA w danej chwili czasu. W stanie równowagi promieniotwórczej otrzymano go z zależności:

$$\frac{N_{226}^{\beta} - N_0^{\beta}}{N_{226}^{\alpha} - N_0^{\alpha}} = 0,5, \quad (30)$$

gdzie:

N_{226}^{β} — liczba zliczeń na sekundę w oknie β izotopu radu ^{226}Ra ,
 N_0^{β} — liczba zliczeń na sekundę w oknie β tła,
 N_{226}^{α} — liczba zliczeń na sekundę w oknie α izotopu radu ^{226}Ra ,
 N_0^{α} — liczba zliczeń na sekundę w oknie α tła.

Zmieniając wartość parametru PSA, można ponadto obserwować widmo wzorca ^{226}Ra i liczbę zliczeń w kanałach α i β . Optymalna wartość parametru rozdziału impulsów występuje wtedy, gdy obserwujemy gładkie, ciągłe widmo pochodzące od cząstek β , natomiast składowa α pochodząca od pochodnych ^{226}Ra rozpadających się przez emisję cząstek α jest ostro zarysowana (rys. 13). Wyznaczony w opisany sposób parametr PSA o wartości równej 52 został zastosowany do pomiaru radu w badanych próbach wód.

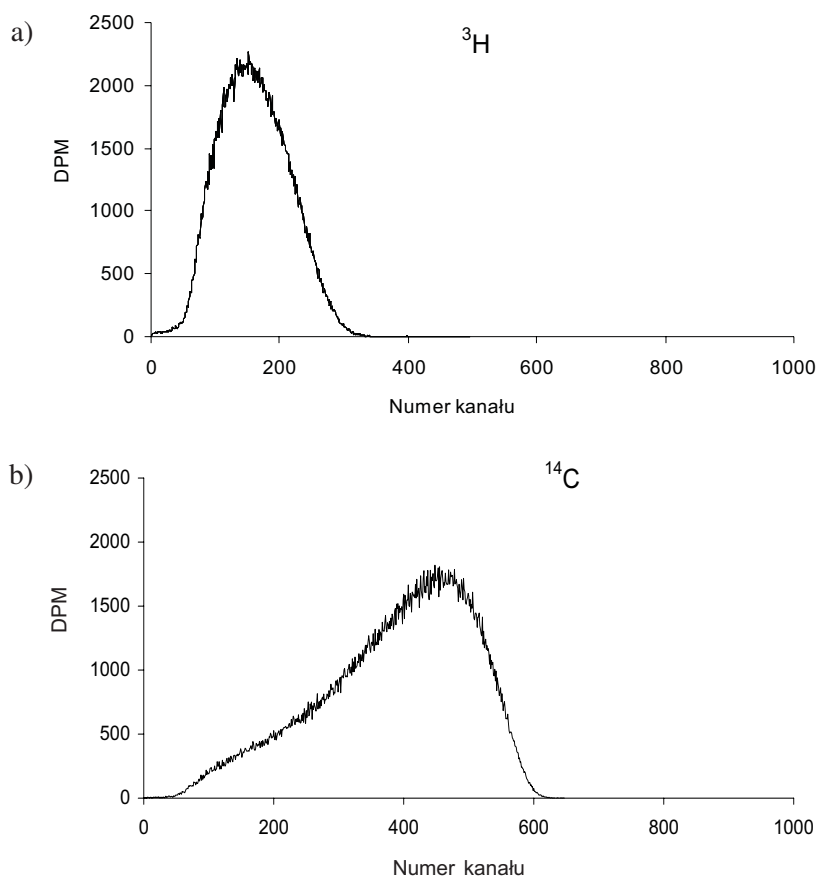


Rys. 13. Widmo wzorca ^{226}Ra otrzymane po upływie 30 dni od daty preparatyki w przypadku optymalnego doboru parametru rozdziału impulsów α/β

Stabilność pracy instrumentu sprawdzana była okresowo z użyciem trzech standardów (^3H , ^{14}C i tło) dostarczonych przez producenta oraz wbudowanego w program sterujący pomiarem protokołu GLP (ang. *Good Laboratory Protocol*). W protokole wejściowym GLP podawane są parametry dotyczące standardów, czyli ich aktywność i data produkcji, a także dopuszczalne zakresy pracy licznika ciekłoscyntylacyjnego. W zbiorze wyników eksperymentator otrzymuje wartości zmierzonych aktywności w dniu pomiaru oraz ocenę, czy instrument działa poprawnie w wyznaczonych zakresach. Przykładowe widma trytu ^3H i węgla ^{14}C zmierzone z zastosowaniem przytoczonego protokołu przedstawia rys. 14. Parametry techniczne spektrometru ciekłoscyntylacyjnego użytego do badań zawiera tabela 14. Należy zwrócić uwagę, że współczynnik jakości E^2/B jest parametrem wykorzystywanym jedynie w spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej. Służy do charakterystyki czułości detekcji i można go spotkać w literaturze pod nazwą *figure of merit*.

Tabela 14. Charakterystyka pracy spektrometru ciekłoscyntylacyjnego WinSpectral 1414 α/β z dostarczonymi przez producenta standardami ^3H i ^{14}C

Parametr	Wielkość
Tło (B) w oknie ^3H	23 CPM
Tło (B) w oknie ^{14}C	34 CPM
Wydajność pomiaru (E) dla ^3H	65%
Wydajność pomiaru (E) dla ^{14}C	97%
Współczynnik jakości E^2/B dla ^3H	184
Współczynnik jakości E^2/B dla ^{14}C	277



Rys. 14. Przykładowe widma standardów:

a — trytu ^3H , b — węgla ^{14}C ; DPM — liczba rozpadów w próbce na minutę

6. Spektrometria γ

Próby rejestracji promieniowania γ podjęto z chwilą odkrycia promieniotwórczości przez H. Becquerela w 1896 r. Początkowe obserwacje dotyczyły zaciemnienia płyt fotograficznych przez promienie γ i X. Przełom w obserwacjach nastąpił w 1908 r., gdy E. Rutherford i H. Geiger zapoczątkowali prace nad różnego rodzaju licznikami wypełnionymi gazem. Taki licznik pozwolił obserwatorowi na otrzymanie ilościowego wyniku bez oczekiwania na wywołanie płyty fotograficznej. Jednakże tego typu liczniki stosowane były jedynie do detekcji liczby zliczeń, a nie do określenia energii padających fotonów. Olbrzymie usprawnienie pomiarów nastąpiło około 1948 r., tzn. z chwilą wprowadzenia detektorów NaI(Tl). Po okresie prac nad ulepszaniem detektorów NaI(Tl) możliwa była komercyjna produkcja kryształów o rozmiarach wystarczających na rejestrację fotonów o energiach nawet przewyższających 1 MeV. Ponadto detektory te miały relatywnie dobre zdolności rozdzielcze (FWHM wynoszące 7% lub 45 keV dla energii 662 KeV) (Debertin, Helmer 1988), dobrą fizyczną i chemiczną stabilność materiału oraz dobrą wydajność. Bez względu na sukcesy detektorów scyntylacyjnych powstawało pytanie, czy komora jonizacyjna nie może być zbudowana z materiału o wysokiej gęstości. W 1962 r. wprowadzono detektor półprzewodnikowy Ge(Li), którego charakterystyczną cechą była znakomita zdolność rozdzielcza, wynosząca wówczas 5 keV w pikie 1332 keV (Debertin, Helmer 1988). Pozwoliło to na dynamiczny postęp w badaniach naukowych oraz w naukach aplikacyjnych. Gdy produkcja detektorów Ge(Li) stała się rutynowa, zastąpiły one NaI(Tl) w większości zastosowań. Największą wadą detektorów Ge(Li) jest konieczność utrzymywania ich w temperaturze ciekłego azotu. Oznacza to nie tylko, że cały układ detekcyjny ma duże gabaryty, ale także że konieczne jest regularne uzupełnianie ciekłego azotu. Z chwilą wprowadzenia na rynek detektorów germanowych wysokiej czystości HPGe (ang. *High Purity Germanium*) ograniczenie to zostało nieco zredukowane, te detektory bowiem mogą być przechowywane w temperaturze pokojowej. Obecnie prowadzone są prace nad wytworzeniem detektorów z materiałów

półprzewodnikowych o większej liczbie atomowej Z , np.: GaAs, CdTe oraz HgI_2 , pracujących w temperaturze pokojowej.

6.1. Przygotowanie próby do pomiaru

System pomiarowy w Zakładzie Fizyki Jądrowej i Jej Zastosowań (ZFJiJZ) Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (fot. 5a) składa się z detektora półprzewodnikowego Ge(Li), układów elektronicznych w standardzie CAMAC i komputerowego systemu akwizycji danych TUKAN (1993). Pomiar prowadzony jest



Fot. 5. Spektrometr γ :

a — widok z zewnątrz detektora wraz z obudową ołowianą, **b** — pojemniki Marinelli o pojemności 600 cm^3 używane w ZFJiJZ

w geometrii Marinelli. Są to naczynia pomiarowe w kształcie walca z wnąką, dzięki której można je umieścić na detektorze. Naczynia takie mają duże objętości (nie mniej niż 500 cm^3) i stosuje się je do pomiarów próbek objętościowych (fot. 5b). Próbki środowiskowe dostarczane do laboratorium poddawane są standardowym procedurom przygotowawczym, a następnie właściwemu pomiarowi. W spektrometrii γ nie jest konieczna preparatyka chemiczna próby. Przygotowanie próby o uziarnieniu około $0,2 \text{ mm}$ polega na: jej wysuszeniu, zważeniu przed i po suszeniu, dokładnym wymieszaniu materiału próby i umieszczeniu jej w naczyniu Marinelli. W ten sposób uzyskuje się homogeniczną postać badanej próby, identyczną z próbą wzorcową. Wykorzystanie pojemnika Marinelli podyktowane jest zapewnieniem jednakowej geometrii pomiaru próby środowiskowej oraz wzorca. W pomiarach środowiskowych każdą próbę odstawia się na czas około 30 dni, aby ustaliła się w niej równowaga promieniotwórcza.

6.2. Pomiar promieniowania γ z zastosowaniem detektora półprzewodnikowego Ge(Li)

W skład toru spektrometrycznego będącego na wyposażeniu ZFiJZ wchodzi: detektor półprzewodnikowy Ge(Li), elektronika w systemie CAMAC oraz komputerowy system akwizycji danych z 4096-kanalowym analizatorem amplitudy TUKAN, składającym się z karty analizatora i programu głównego, współpracującego z kartą. Informacje z karty przekazywane są do programu, natomiast sama karta analizatora ma bufor pamięciowy, w którym podczas pomiaru lokowane są dane pomiarowe. Ukształtowane impulsy elektryczne o amplitudzie od 0 do $+10 \text{ V}$ doprowadzane są do przetwornika analogowo-cyfrowego ADC (ang. *Analog-to-Digital Converter*), którego rolą jest wytwarzanie napięcia w przybliżeniu równego amplitudzie impulsu wejściowego oraz zamiana wartości napięcia na 10-bitowy kod cyfrowy (TUKAN 1993). Zadaniem bufora jest wybranie kanału pamięci podczas analizy amplitudowej impulsów.

Sam schemat układu pomiarowego spektrometru γ jest podobny do schematu spektrometru promieniowania α (rozd. 4). Różnica między nimi polega na konieczności stałego chłodzenia detektora Ge(Li) w temperaturze ciekłego azotu. Ma to zapewnić zminimalizowanie spontanicznego zjawiska przechodzenia ładunków do pasma przewodnictwa. Inną różnicą pomiędzy spektrometrami α i γ jest konieczność stosowania w tym ostatnim osłony detektora przed wpływem promieniowania tła. W tym celu stosuje się materiały zbudowane ze stabilnych pierwiastków i o dużej liczbie atomowej Z . Najczęściej używanym w tym celu materiałem jest ołów, który zawiera w swym składzie promieniotwórczy izotop ^{210}Pb . Jego pochodną jest izotop bizmutu ^{210}Bi , którego rozpad powoduje

podwyższenie ciągłej składowej tła. Najbardziej pożądanym materiałem konstrukcyjnym jest więc ołów pochodzący ze starych wytopów, w którym stężenie izotopu ^{210}Pb spada do wartości śladowych. W Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie jedno z laboratoriów posiada taką osłonę, zbudowaną z ołowiu z wytopu etruskiego sprzed 2500 lat (Mietelski 2003).

Typowy zakres energetyczny promieniowania γ charakterystyczny dla środowiska naturalnego zawiera się w granicach od 0,1 MeV do około 3,0 MeV. Najczęściej spotykane w środowiskowych próbach naturalnych przejścia γ zestawione zostały w tabeli 15. Większość z przedstawionych w niej linii jest również obecna w tle spektrometru. Pochodzą one z promieniowania γ naturalnych i sztucznych pierwiastków promieniotwórczych z materiałów budowlanych, materiałów konstrukcyjnych detektora, z gleby, z produktów rozpadu radonu w powietrzu.

W próbach środowiskowych standardowo oznacza się izotopy promieniotwórcze potasu ^{40}K , radu ^{226}Ra oraz toru ^{232}Th . W przypadku potasu ^{40}K analiza sprowadza się zasadniczo do wyznaczenia jego aktywności z linii spektralnej

Tabela 15. Najczęściej spotykane przejścia γ w środowisku naturalnym (Debertin, Helmer 1988)

Energia [keV]	Pochodzenie	Energia [keV]	Pochodzenie	Energia [keV]	Pochodzenie
46,5	$^{210}\text{Pb}(\text{Ra})$	562,3	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 238,1	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
63,3	^{234}Th	583,1	$^{208}\text{Tl}(\text{Th})$	1 281	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
72,8/75	Pb X	609,3	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$	1 332,5	^{60}Co
85/78	Pb X	661,7	^{137}Cs	1 377,7	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
92,5	^{234}Th	665,5	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$	1 385,3	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
129,1	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	727,2	$^{212}\text{Bi}(\text{Th})$	1 401,5	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
185,7	^{235}U	755,2	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 408	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
186,2	^{226}Ra	763,1	$^{208}\text{Tl}(\text{Th})$	1 460,8	^{40}K
209,3	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	768,4	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$	1 495,8	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$
238,6	$^{212}\text{Pb}(\text{Th})$	772,2	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 509,3	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
241	$^{224}\text{Ra}(\text{Th})$	785,9	$^{214}\text{Pb}(\text{Ra})$	1 583,2	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
241,9	$^{214}\text{Pb}(\text{Ra})$	794,7	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 588	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$
270,2	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	806,2	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$	1 620	$^{212}\text{Bi}(\text{Th})$
277,4	$^{208}\text{Tl}(\text{Th})$	835,5	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 630,4	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$
295,2	$^{214}\text{Pb}(\text{Ra})$	840	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 661,3	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
300,1	$^{212}\text{Pb}(\text{Ra})$	860,4	$^{208}\text{Tl}(\text{Th})$	1 729,6	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
327,6	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	904,5	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 764,5	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
332,4	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	911,1	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 847,4	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
338,3	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	934,1	$^{214}\text{Bi}(\text{Th})$	2 118,6	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
351,9	$^{214}\text{Pb}(\text{Ra})$	964,6	$^{228}\text{Ac}(\text{Ra})$	2 204,2	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
409,5	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	969,1	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	2 293,4	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
452,8	$^{212}\text{Bi}(\text{Th})$	1 001	$^{234}\text{Pa}(\text{U})$	2 447,9	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$
463	$^{228}\text{Ac}(\text{Th})$	1 120,3	$^{214}\text{Bi}(\text{Ra})$	2 614,7	$^{208}\text{Tl}(\text{Th})$
510	$^{222}\text{Rn}(\text{U})$	1 155,2			
510,8	$^{208}\text{Tl}(\text{Th})$	1 173,2			

utożsamianej z przejściem γ o energii 1460 keV. Natomiast w przypadku wyznaczenia aktywności ^{226}Ra oraz ^{232}Th analiza wykonywana jest pośrednio przez linie spektralne izotopów pochodnych. Korzystając z ustalonej równowagi promieniotwórczej w próbce umieszczonej w naczyniu Marinelli, aktywność ^{226}Ra określa się najczęściej z linii: 186,2 keV (^{226}Ra), 352 keV (^{214}Pb), 609 keV (^{214}Bi) oraz 1120 keV (^{214}Bi). Aktywność toru ^{232}Th można oszacować na podstawie linii 911 keV (^{228}Ac) oraz linii 969 keV (^{228}Ac). Powodem wyboru takiej pośredniej analizy jest brak dla tych dwu izotopów linii γ o odpowiedniej do analizy energii. Izotop ^{226}Ra emituje wprawdzie promieniowanie γ o energii 186,2 keV, lecz linia ta pokrywa się z przejściem γ dla ^{235}U o energii 185,7 keV, co w przypadku prób środowiskowych, zwłaszcza z terenu Sudetów, może wpływać na zaburzenie wyniku pomiaru.

Pomiar izotopów środowiskowych, ^{226}Ra i ^{232}Th (^{228}Ac), w próbach skał z terenu Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czarniawa prowadzono metodą względną. Polega ona na pomiarze w takich samych warunkach próby i wzorca zawierającego znaną aktywność oznaczanego radionuklidu w matrycy, która jest identyczna z matrycą badanej próby. Aktywność oznaczanego radionuklidu w badanej próbce A_γ jest wtedy obliczona według wzoru:

$$A_\gamma = A_w \frac{\left(\frac{N}{t}\right)_\gamma}{\left(\frac{N}{t}\right)_w}, \quad (31)$$

gdzie:

A_w — aktywność oznaczanego radionuklidu we wzorcu,
 $(N/t)_\gamma, (N/t)_w$ — odpowiednio liczby zarejestrowanych kwantów γ na jednostkę czasu po odjęciu tła oznaczanego izotopu w próbce i we wzorcu.

Jest to wzór analogiczny do zastosowanego w spektrometrii α (rozdz. 4). Niepewności pomiarowe określa się metodą różniczki zupełnej. W przypadku wyznaczenia aktywności radionuklidu, dla którego nie ma wzorca, można zastosować metodę bezwzględną (GANAAS 1991). Trzeba jednak pamiętać, że stosując ją, eksperymentator naraża się na większe ryzyko popełnienia błędów systematycznych. Wówczas aktywność oznaczanego radionuklidu w badanej próbce A_γ obliczona jest zgodnie ze wzorem:

$$A_\gamma = \frac{\left(\frac{N}{t}\right)_\gamma}{\varepsilon_\gamma \eta_\gamma}, \quad (32)$$

gdzie:

ε_γ — prawdopodobieństwo emisji kwantów γ z rozpadu,
 η_γ — wydajność rejestracji kwantów γ o danej energii dla określonej geometrii pomiaru.

Wartości stężeń izotopów środowiskowych w materiale referencyjnym wyprodukowanym przez Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej (CLOR) w Warszawie, wykorzystywanym do badań w ZFJiJZ, wraz z liniami widmowymi wybranymi do oznaczania tych izotopów wynoszą:

dla ^{40}K :

840 ± 12 Bq oznaczenie z linii potasu ^{40}K o energii 1460 keV,

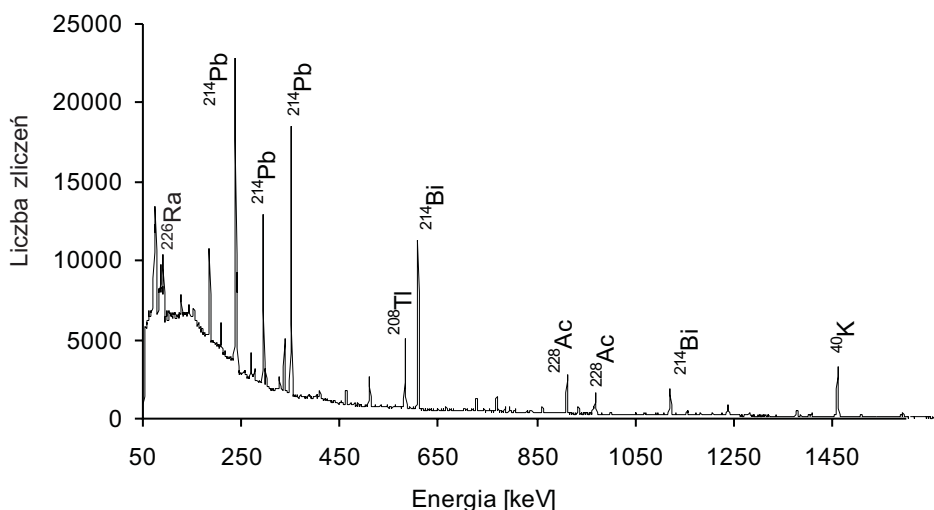
dla ^{232}Th :

127 ± 3 Bq $\left\{ \begin{array}{l} \text{oznaczenie z linii aktynu } ^{228}\text{Ac o energii 911 keV} \\ \text{oznaczenie z linii aktynu } ^{228}\text{Ac o energii 969 keV} \end{array} \right.$

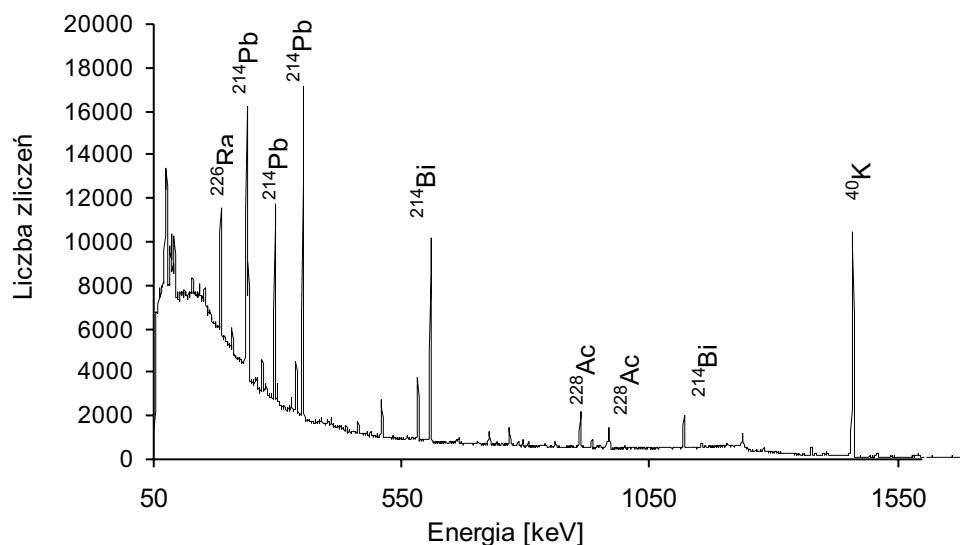
dla ^{226}Ra :

229 ± 3 Bq $\left\{ \begin{array}{l} \text{oznaczenie z linii radu } ^{226}\text{Ra o energii 186,2 keV} \\ \text{oznaczenie z linii ołowiu } ^{214}\text{Pb o energii 352 keV} \\ \text{oznaczenie z linii bizmutu } ^{214}\text{Bi o energii 609 keV} \\ \text{oznaczenie z linii bizmutu } ^{214}\text{Bi o energii 1120 keV} \end{array} \right.$

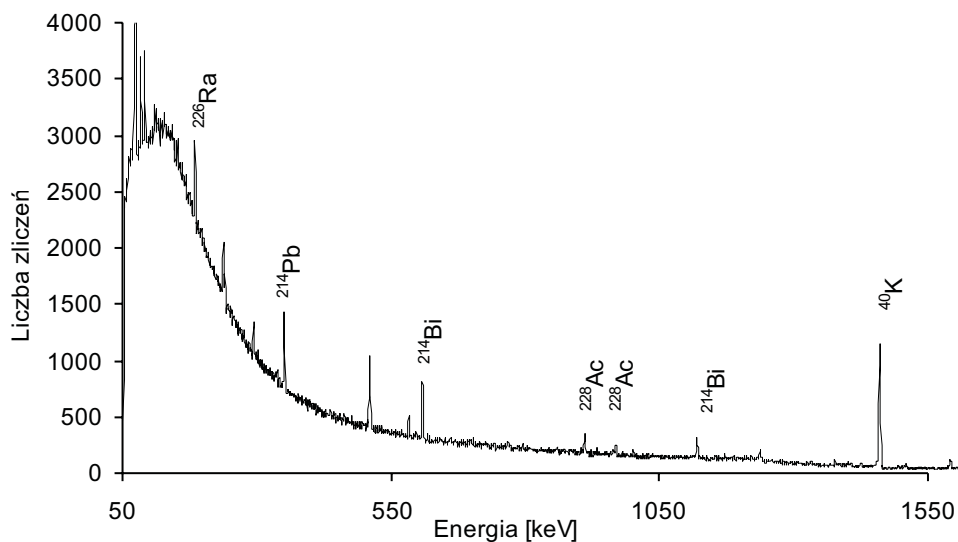
Oznaczane linie spektralne przedstawione zostały na przykładowych widmach pochodzących z materiału referencyjnego (rys. 15) oraz dwóch prób środowiskowych (rys. 16, 17). Ze względu na czytelność widm zostały one zaprezentowane dla zakresu energii od 0 keV do 1600 keV.



Rys. 15. Widmo zliczeń materiału referencyjnego CLOR (opisane zostały linie spektralne użyte do analizy)



Rys. 16. Widmo zliczeń próby środowiskowej K9, gnejs drobnoziarnisty (Świeradów-Zdrój)



Rys. 17. Widmo zliczeń próby środowiskowej K17, kwarcyt (Czarniawa-Zdrój)

Na rys. 16 i 17 pokazano widma prób znacznie różniących się stężeniem aktywności radionuklidów środowiskowych. W przypadku gnejsu drobnoziarnistego (rys. 16) natężenie badanych linii jest wielokrotnie wyższe niż w kwarcycie (rys. 17). W celu uwidocznienia linii spektralnych próbki kwarcytu widmo przedstawiono (oś pionowa) w skali 5-krotnie mniejszej.

Charakterystykę spektrometru γ z detektorem półprzewodnikowym Ge(Li) użytym do badań zawiera tabela 16.

Tabela 16. Parametry techniczne detektora półprzewodnikowego Ge(Li)

Parametr	Wielkość
Typ detektora	koaksjalny
Wymiary kryształu (średnica \times długość)	44 mm \times 36 mm
Objętość aktywna	52 cm ³
Napięcie	1900 V, polaryzacja +
Zdolność rozdzielcza FWHM	
— dla linii 123 keV, ⁵⁷ Co	2,1 keV
— dla linii 661 keV, ¹³⁷ Cs	2,3 keV
— dla linii 1,33 MeV, ⁶⁰ Co	2,8 keV
FWTM dla linii 1,33 MeV, ⁶⁰ Co	5,6 keV
Stosunek „Peak-to-Compton” dla linii 1,33 MeV, ⁶⁰ Co	18 : 1
Wydajność względna	5,9%

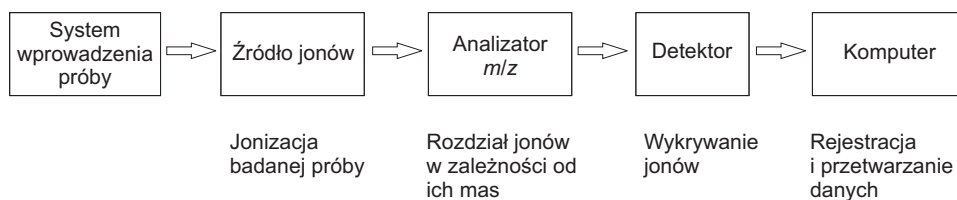
7. Technika spektrometrii mas

W badaniach promieniotwórczości naturalnej środowiska spektrometria masowa może stanowić uzupełniającą technikę badawczą. Głównie stosowana jest do pomiarów abundancji izotopów stabilnych, a nie aktywności izotopów promieniotwórczych. Jej podstawę stanowi pomiar stosunku masy molowej do ładunku elektrycznego jonów analizowanej substancji. Dzięki wysokiej czułości i niskiej granicy wykrywalności spektrometria mas znajduje zastosowanie w bardzo wielu dziedzinach wykorzystujących ilościową i jakościową analizę chemiczną, np. w naukach medycznych i biomedycznych, chemii, fizyce. W ciągu ostatniego dwudziestolecia zaprezentowano niezwykle szybki postęp w rozwoju tej techniki, doprowadzający do powstania wielu instrumentów nowego typu.

Początki spektrometrii masowej sięgają 1898 r., w którym to W. Wien dokonał odchylenia jonów dodatnich w polu magnetycznym. W 1913 r. J.J. Thomson (Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki z 1906 r.) odkrył izotopy dzięki rozdzielaniu mas izotopów neonu ^{20}Ne i ^{22}Ne . F.W. Aston udoskonalił technikę J.J. Thomsona i doprowadził do zbudowania pierwszego instrumentu, nazywanego dzisiaj spektrografem mas. Posługując się tym przyrządem, zmierzył masy 212 trwałych izotopów z precyzją 1/10 000. W 1922 r. otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Pierwsze spektrometry masowe pojawiły się na rynku w latach 40. ubiegłego wieku i od tego czasu nastąpił rozwój metod wytwarzania, rozdzielania i detekcji jonów, a także akwizycji otrzymywanych danych. Obecnie istnieje wiele typów spektrometrów mas o zróżnicowanej konstrukcji i rozmaitym zastosowaniu. Wszystkie rodzaje spektrometrów opierają się na jonizacji cząsteczek lub atomów, separacji na podstawie stosunku masy do ładunku, a następnie detekcji liczby jonów w postaci widma masowego. Współczesny spektrometr mas składa się z następujących elementów (rys. 18):

- 1) systemu wprowadzenia próby,
- 2) systemu wytwarzania jonów analizowanej próbki (źródło jonów),
- 3) systemu rozdzielania utworzonych jonów w zależności od ich mas (analityzator),

- 4) systemu wykrywania jonów opuszczających analizator oraz przypisywania im masy (dokładnie m/z) i intensywności (detektor),
- 5) systemu rejestrowania i przetwarzania danych w postaci cyfrowej.



Rys. 18. Schemat ideowy spektrometru masowego

Różnice pomiędzy dostępnymi na rynku spektrometrami polegają na zastosowaniu różnorodnych technik jonizacji cząstek badanej próby (źródło jonów) oraz innych typów analizatorów masy. Od kombinacji tych dwóch technik uzależnione jest zastosowanie danego typu spektrometru. W źródle jonów analizowana substancja zostaje przeprowadzona w zjonizowany gaz pod niskim ciśnieniem.

Niektóre techniki jonizacji prowadzą do fragmentacji cząsteczek chemicznych w trakcie jonizacji, co jest korzystne w przypadku badania jednego związku chemicznego. Do badań mieszanin wielu związków lepsza jest tzw. łagodna jonizacja, niepowodująca fragmentacji cząstek. Do metod z łagodną jonizacją należą: elektrorozpylanie (ang. *Electrospray* — ESI), jonizacja chemiczna (ang. *Chemical Ionization* — CI) lub desorpcja laserowa z udziałem matrycy (ang. *Matrix Assisted Laser Desorption Ionization* — MALDI). W technice ESI ciecz zawierająca badaną substancję rozpylona jest z igły pod wysokim napięciem pod ciśnieniem atmosferycznym. W metodzie CI jony wytwarzane są na skutek zderzeń cząsteczek badanego związku chemicznego z jonami pierwotnymi obecnymi w źródle jonów. Desorpcja laserowa MALDI stosuje jonizację laserową z tak dobraną energią wiązki, by nie doprowadzać do fragmentacji cząsteczek. Wymienione metody mogą być stosowane w badaniach nad biopolimerami lub polimerami syntetycznymi. Techniki powodujące fragmentację cząsteczek to m.in.: jonizacja elektronami (ang. *Electron Ionization* — EI), termorozpylanie (ang. *Termospray* — TE), bombardowanie szybkimi atomami (ang. *Fast-Atom Bombardment* — FAB) lub desorpcja laserowa (ang. *Laser Desorption* — LD). W technice EI jonizacja następuje w wyniku bombardowania strumieniem elektronów. W metodzie TE roztwór, który zawiera analizowaną próbkę oraz sól, jest pompowany stalową kapilarą i rozpylany w komorze próżniowej z prędkością naddźwiękową. Metoda FAB polega na bombardowaniu cząsteczki obojętnymi atomami o wysokiej energii (zwykle 17 eV lub 70 eV). W metodzie LD jonizacja następuje przez naświetlanie próbki silnym laserem, czyli wysokoenergetycznymi fotonami.

Różnorodność analizatorów mas nie ustępuje różnorodności technik jonizacji. W analizatorze czasu przelotu (ang. *Time of Flight* — TOF) jony wprowadzane do analizatora są przyspieszane za pomocą impulsu elektrycznego i dryfują przez komorę analizatora. Na końcu analizatora znajduje się detektor jonów połączony z urządzeniem rejestrującym czas od impulsu przyspieszającego do momentu uderzenia określonego jonu w detektor. W pomiarze m/z wykorzystano fakt, że ze wzrostem masy cząsteczkowej jonów wydłuża się ich czas przelotu. Sektorowy analizator magnetyczny (ang. *Magnetic sector*) korzysta ze zjawiska zmiany toru lotu jonów w polu magnetycznym. Tor lotu jonów jest zakrzywiany, a stopień jego zakrzywienia zależy od stosunku masy do ładunku (m/z) jonu oraz od parametrów pola magnetycznego. Przed analizatorem magnetycznym w spektrometrach mas o podwójnym ogniskowaniu stosuje się analizator elektryczny (ang. *Electric sector*). Jest to urządzenie, w którym zmiana toru lotu jonów następuje w polu elektrostatycznym pomiędzy dwoma równoległymi, zakrzywionymi płytami. Jony o jednakowej energii translacyjnej mają jednakowe tory lotu. W analizatorze cyklotronowego rezonansu jonów (ang. *Ion Cyclotron Resonance* — ICR) jony są pułapkowane w cyklotronie, gdzie wykonują ruch kołowy w polu magnetycznym. Widmo m/z powstaje w rezultacie działania na jony polem elektromagnetycznym o zmieniającej się częstotliwości. Określenie masy jonu sprowadza się do wyznaczenia częstotliwości. Detektor rejestruje sygnał o danej częstotliwości charakterystycznej dla jonów o różnym m/z . Sygnał o danym natężeniu prądu w detektorze odpowiada konkretnej częstotliwości pola elektromagnetycznego, charakterystycznej dla danych jonów m/z . Odmianą analizatora ICR jest analizator cyklotronowego rezonansu jonów z fourierowską transformacją wyników (ang. *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance* — FT-ICR), w którym za pomocą złożonej fali elektromagnetycznej wzbudzone są jednocześnie wszystkie jony. Na płytach detektora rejestrowany jest sygnał zawierający wiele częstotliwości charakterystycznych dla jonów o różnym m/z . Sygnał ten jest przekształcany w widmo m/z za pomocą transformacji Fouriera. Analizatory ICR są jednocześnie detektorami jonów. W przypadku pozostałych rozwiązań za analizatorem mas umieszczony jest detektor, mający za zadanie rejestrację jonów. Najprostszym i najstarszym detektorem jonów była płyta fotograficzna. Obecnie została ona zastąpiona detektorem przekazującym informację w postaci sygnałów elektrycznych, które są dalej przetwarzane w postać cyfrową i analizowane za pomocą komputera. Najczęściej stosuje się: puszkę Faradaya, powielacz elektronowy, detektor mikrokanalikowy lub fotopowielacz. Wyczerpujący opis różnych rodzajów spektrometrów zawiera monografię E. de Hoffmanna i in. (1998), R.A.W. Johnstone'a i M.E. Rose'a (2001).

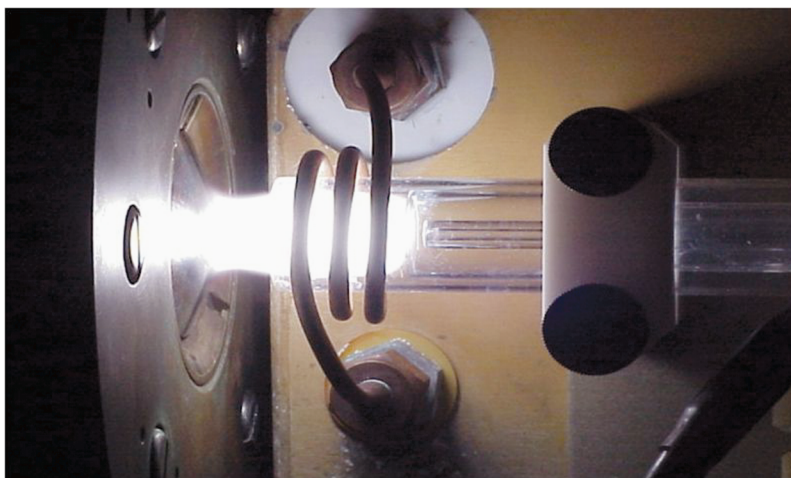
Oznaczenia izotopów uranu za pomocą spektrometru ICP MS

Oznaczenia izotopów uranu wykonane zostały z zastosowaniem spektrometru masowego ICP MS (ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* — spektrometr mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie) firmy Perkin — Elmer Sciex Elan 6000, znajdującego się w laboratoriach badawczych IAEA w Seibersdorf pod Wiedniem, gdzie autorka niniejszej pracy odbywała m.in. staż naukowy (fot. 6). Przyrząd ten umożliwia pomiar większości pierwiastków układu okresowego do limitów detekcji sięgających ppt (10^{-9} g). Ponieważ w pracy posłużono się spektrometrem z plazmowym źródłem jonów, na jego przykładzie omówiona zostanie technika pomiarowa.



Fot. 6. Stanowisko pomiarowe ICP MS, Laboratorium Agencji IAEA, Seibersdorf, Austria (fot. IAEA)

Analizowana próbka musi być wprowadzona do instrumentu w postaci rozpylonej. W spektrometrze ICP MS zastosowany został rozpylacz o przepływie krzyżowym, w którym następuje rozpylenie próby za pomocą strumienia gazu (tu: argon) wprowadzonego pod kątem prostym do końca rurki doprowadzającej ciecz. Przepływający gaz przekształca cząsteczki cieczy w bardzo drobne kropelki tworzące aerozol. Kropelki przechodzą przez komorę natryskową, która eliminuje te z nich, których rozmiar i szybkość nie są odpowiednie, by wprowadzić je do plazmy (fot. 7).



Fot. 7. Plazma i interfejs ICP MS (fot. IAEA)

Roztwór próbki w postaci aerozolu wprowadzony jest następnie do źródła jonów z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP) (fot. 7). Plazma płomienia palnika znajduje się w koncentrycznej rurze kwarcowej, otoczonej przez cewkę z prądem zmiennym o częstotliwości radiowej. Prąd zmienny generuje przez indukcję pole magnetyczne o liniach sił równoległych do rury, co powoduje ruch kołowy jonów w plazmie. Temperatura plazmy sięga 10 tys. °C, a zatem jest porównywalna z temperaturą panującą na powierzchni Słońca. Podczas podróży w plazmie cząsteczki aerozolu próbki są odparowane do postaci gazowej, a następnie zostają pojedynczo zjonizowane z wydajnością około 100%. Jeżeli powstaną również jony wielokrotnie naładowane, to będą one obecne w widmie masowym.

Po opuszczeniu plazmy jony przechodzą do obszaru zwanego interfejsem, gdzie następuje obniżenie ciśnienia z atmosferycznego do wartości kilku torów. Interfejs zbudowany jest z dwu dysz z niklu lub platyny w kształcie zbieraka, o szerokości otworów około 1 mm, umożliwiających wprowadzenie maksymalnej liczby jonów do analizatora oraz utrzymanie w analizatorze wysokiej próżni w sąsiedztwie ciśnienia atmosferycznego.

Opuszczająca soczewkę skupiającą wąska wiązka cząstek przechodzi następnie do analizatora, w którym jony zostają rozdzielone w zależności od ich mas. W komercyjnych instrumentach ICP MS firmy Perkin — Elmer dostępne są różne rodzaje separatorów mas, np. analizator czasu przelotu czy analizator przemiatający. Analizatory czasu przelotu przystosowane są do impulsowych źródeł jonów, czyli wymagają, by jony były wytwarzane w następujących po sobie „pakietach”. Analizatory przemiatające (skanningowe) są wyposażone w magnes z zakrzywioną rurą analizatora, dzięki której następuje przepuszczenie w danym czasie tylko jonów o określonym stosunku m/z , lub też mają syste-

my kwadrupolowe. W ten sposób wykrywają jony kolejno w danych odcinkach czasu. Powszechne są również urządzenia łączące w szereg wiele analizatorów, co umożliwia uzyskanie widma masowego, otrzymanego przez fragmentację dowolnego jonu wybranego w pierwszym analizatorze.

Jednym z częściej stosowanych rozwiązań w rutynowych pomiarach analizy organicznej jest system kwadrupolowy (*Quadrupole*). W używanym do pomiarów spektrometrze Elan 6000 ICPMS analizator kwadrupolowy zbudowany jest z czterech prętów o długości 20 cm i średnicy 1 cm, mających przekrój hiperboliczny. Jony dodatnie poruszające się wzdłuż osi z podlegają działaniu pola elektrycznego, składającego się z kwadrupolowego pola zmiennego nałożonego na pole stałe, dzięki przyłożeniu do prętów odpowiednich potencjałów $+\Phi$ i $-\Phi$. Potencjał Φ wyraża się wzorem $\pm\Phi = \pm(U - V \cos \omega t)$, gdzie U oznacza napięcie stałe, a V — amplitudę napięcia o częstotliwości radiowej. W kwadrupolu utrzymywana jest stała wartość prędkości kątowej $\omega = 2\pi f$, natomiast U i V zmieniają się w granicach odpowiednio 500—2000 V i 0—3000 V. Separacja jonów następuje w zależności od stosunku m/z , co dla jonów jednokrotnie zjonizowanych oznacza separację w zależności od ich masy. Odpowiednio dobrane napięcia i częstość kątowa zezwalają na przejście przez kwadrupol tylko jednej wartości m/z , podczas gdy reszta jonów jest z wiązki eliminowana, przechodząc przez przestrzeń pomiędzy prętami kwadrupola. Napięcia w kwadrupolu zmieniają się w sposób skanujący, co w praktyce oznacza szybkość detekcji mas od $m/z = 1$ do $m/z = 240$ w czasie krótszym niż 0,1 s.

Analizatory charakteryzuje się na podstawie takich cech, jak:

- 1) zakres mas — określa graniczne możliwe do zmierzenia wartości m/z (górna granica mas),
- 2) przepuszczalność (transmisja) — stosunek liczby jonów docierających do detektora do liczby jonów wytworzonych w źródle,
- 3) zdolność rozdzielcza — zdolność rozróżnienia sygnałów pochodzących od dwóch jonów o sąsiadujących wartościach m/z .

Wybrane jony po wyjściu z analizatora mas muszą ulec detekcji i przekształceniu w użyteczny sygnał. Jest kilka różnych typów detektorów wzmacniających słaby prąd jonowy do wartości mierzalnego sygnału. W przypadku spektrometru ICP MS jest nim powielacz elektronowy. Powielacze elektronowe zbudowane są w formie rogu z rur wykonanych ze szkła ołowiowego, mającego dobre właściwości emisji elektronów wtórnych i jednakowy opór elektryczny. Między dwoma końcami powielacza przyłożone jest napięcie spadające stopniowo wzdłuż jego długości. Na skutek zderzeń jonów z powierzchnią detektora następuje emisja elektronów, które są z kolei przyspieszane w kierunku następnej elektrody, emitującej kolejną partię elektronów wtórnych. Sygnał wyjściowy podlega detekcji na kolektorze umieszczonym na końcu detektora. Wartość wzmocnienia wynosi od 10^6 do 10^7 . Zasada działania powielaczy elektronowych jest podobna do zasady działania fotopowielaczy, z tą różnicą, że zamiast detek-

cji światła emitowanego przez badany pierwiastek, mamy do czynienia z detekcją samych jonów tych pierwiastków.

Komputer przeznaczony do celów spektrometrii mas rejestruje dane pochodzące ze spektrometru (akwizycja danych), umożliwia obróbkę danych (widma, chromatogramy), interpretację widm oraz sterowanie spektrometrem. Ta ostatnia funkcja wymaga zastosowania interfejsu, ze względu na konieczność wzajemnego przetwarzania informacji analogowych ze spektrometru i cyfrowych z komputera. Funkcję interfejsu przyjmującego i przetwarzającego analogowe informacje ze spektrometru spełnia przetwornik analogowo-cyfrowy ADC (ang. *Analog to Digital Converter*), natomiast instrukcje operatora wysyłane z komputera do spektrometru przetwarza na sygnał analogowy przetwornik cyfrowo-analogowy DAC (ang. *Digital to Analog Converter*).

W badaniach promieniotwórczości naturalnej środowiska interesujące jest uzyskanie wartości aktywności promieniotwórczej badanego pierwiastka wyrażonej w bekerelach [Bq]. Spektrometria masowa dostarcza wynik w postaci masy danego pierwiastka wyrażonej w gramach [g]. Związek pomiędzy tymi dwoma wielkościami przedstawia wzór:

$$A = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \frac{N_A}{M} m, \quad (33)$$

gdzie:

N — liczba atomów danego izotopu w próbce,

N_A — liczba Avogadro,

M — gramorównoważnik danego izotopu,

m — masa pierwiastka w próbce.

Pierwiastki promieniotwórcze o długich czasach połowicznego zaniku $T_{1/2}$ lub małej abundancji mogą być zmierzone z zastosowaniem tej techniki prościej niż spektrometrią opartą na pomiarach ich aktywności.

8. Przegląd metod analitycznych oznaczania radionuklidów naturalnych w wodzie

8.1. Radon

W wodach powierzchniowych radon ^{222}Rn zwykle występuje w niskich stężeniach (maksymalnie tylko kilka Bq/l), natomiast jego koncentracje w wodach gruntowych mogą być o kilka rzędów wielkości większe. Pomiary radonu wykonywane w laboratoriach badających występowanie źródeł radonu w wodzie pitnej pochodzącej z wody gruntowej nie wymagają aparatury o bardzo dużej czułości. Limit detekcji rzędu 1 Bq/l, bardzo łatwo osiągnąć z użyciem techniki ciekłoscyntylacyjnej, często wystarczy do takich badań, a nakład pracy podczas przygotowywania próby jest niewielki. Bardziej czułych i czasochłonnych technik wymagają pomiary stężeń radonu w wodach powierzchniowych, np. w badaniach hydrogeologicznych.

Spektrometria ciekłoscyntylacyjna

Spektrometria ciekłoscyntylacyjna to najczęściej stosowana na świecie technika do pomiarów stężenia ^{222}Rn w wodzie. ^{222}Rn może być mierzony zarówno za pomocą koktajlu 2-fazowego, gdzie jest ekstrahowany z wody do niemieszającego się z wodą koktajlu scyntylacyjnego lub mierzony jest w żelu utworzonym ze zmieszania wody z koktajlem. W obu przypadkach procedura polega na zmieszaniu około 10 ml próby wody z około 10 ml odpowiedniego koktajlu scyntylacyjnego bezpośrednio w fiolce scyntylacyjnej. Zakresy objętości stosunku ilości próby do ilości koktajlu scyntylacyjnego dostępne są w katalogach produktów, np. firmy Canberra — Packard (www.canberra.com/products). W przypadku koktajlu niemieszającego się z wodą, np. Insta-Fluor firmy Canberra — Packard, produkty rozpadu radonu znajdujące się w danym momencie w próbce pozostają w fazie wodnej, podczas gdy radon ekstrahowany jest do fazy organicznej. Przed przystąpieniem do pomiaru próbka przechowywana jest przez około 3 h, aż do osiągnięcia stanu równowagi promieniotwórczej pomię-

dzy radonem a jego α -promieniotwórczymi pochodnymi. Cząstki α pochodzące od ^{222}Rn oraz ^{218}Po i ^{214}Po są mierzone wielokrotnie w liczniku ciekłoscyntylacyjnym w celu obserwacji liczby zliczeń w widmie α , malejącej zgodnie z półokresem rozpadu radonu (Suomela 1993a; Kozłowska i in. 1999a; Kozłowska 2000).

Inną możliwość stanowi użycie koktajlu scyntylacyjnego, który po zmieszaniu z wodą tworzy homogeniczną ciecz, np. Wallac Optiphase HiSafeTM3 lub Packard Ultima GoldTMXR, bądź homogeniczny żel, np. scyntylator Lumagel® — Safe. Szczegółowy opis testów tych typów koktajli scyntylacyjnych, a także fiolek scyntylacyjnych i samych instrumentów dostępnych na rynku można znaleźć w publikacji L. Salonen (1993).

Tradycyjny licznik ciekłoscyntylacyjny ma wbudowane dwa fotopowielacze pracujące w koincydencji, w celu wyeliminowania przypadków pochodzących od szumów termicznych aparatury oraz luminescencji. Determinuje to rozmiary, ciężar (osłony ołowiane), a także cenę takiego przyrządu. Znakomite wyniki pomiarów cytowane w literaturze można otrzymać również za pomocą małego, przenośnego licznika ciekłoscyntylacyjnego Triathler (www.hidex.com), oparte go na jednym fotopowielaczu (Hasslahti i in. 2000). Redukcja tła zostaje osiągnięta dzięki użyciu analizatora wielokanałowego WAA oraz dyskryminatora amplitudy, odrzucających przypadkowe impulsy pochodzące od szumów termalnych mających niższą od przypadków prawdziwych amplitudę. Triathlery w technologii z wbudowanym podwójnym WAA mogą mierzyć równocześnie amplitudę i czas trwania impulsu (Oikari i in. 1987). Dzięki temu Triathler może separować impulsy pochodzące od cząstek α i β tak samo, jak tradycyjny licznik ciekłoscyntylacyjny. Użycie przenośnego instrumentu pozwala na pomiar radonu bezpośrednio w terenie, tym samym eksperymentator unika problemów związanych z transportem próby do laboratorium w odpowiednim czasie. Ponadto cenna jest możliwość — w razie potrzeby — szybkiego powtórzenia pomiaru próby na miejscu.

Licznik ciekłoscyntylacyjny z dołączonym dodatkowym układem elektronicznym może być zastosowany w metodzie pomiaru tzw. opóźnionych koincydencji, dzięki czemu możliwe jest oznaczanie bardzo niskich stężeń aktywności radonu oraz izotopów radu w wyniku pomiaru pochodnych ^{214}Po i ^{212}Po (Buehite 1993). Rozpad jąder polonu następuje w ciągu kilku czasów połowicznego zaniku od momentu ich produkcji, co można przedstawić jako „opóźnioną koincydencję” z rozpadem β -promieniotwórczych jąder bizmutu ^{214}Bi i ^{212}Bi . Wysokoenergetyczne cząstki β oraz cząstki α są rejestrowane z wydajnością wynoszącą odpowiednio około 100% bądź 100%, a zatem licznik ciekłoscyntylacyjny może być wykorzystany do pomiaru opóźnionych koincydencji tych cząstek.

Detektory przenośne

Oprócz szeroko stosowanej spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej, pomiar radonu w wodzie może być także prowadzony za pomocą różnego typu przenośnych detektorów radonu, służących do pomiaru tego gazu również w powietrzu i w powietrzu glebowym. Urządzenia te stosowane są zarówno do pomiarów chwilowych wartości stężeń radonu, jak i do pomiarów ciągłych trwających przez dłuższy okres, nawet do kilkunastu dni. Wbudowany detektor może być komorą jonizacyjną (np. AlphaGUARD™ niemieckiej firmy Genitron GmbH) lub detektorem półprzewodnikowym (np. RAD7 amerykańskiej firmy DurrIDGE). W systemie AlphaGUARD™ (http://www.genitron.de/products/alpha_slides.html) próbka wody o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ umieszczona jest w szklanej butli pomiarowej, która stanowi część zamkniętego obiegu gazu podłączonego do urządzenia. Radon zostaje odgazowany z wody, a jego stężenie oznaczone jest w pomiarze promieniowania α pochodzącego od niego i jego pochodnych.

W systemie RAD7 (<http://www.durrIDGE.com>) oznaczanie stężenia radonu ^{222}Rn oraz toronu ^{220}Rn odbywa się na podstawie pomiaru pochodnych odpowiednio $^{218,214}\text{Po}$ oraz $^{216,212}\text{Po}$ za pomocą wysokiej rozdzielczości detektora półprzewodnikowego PIPS firmy Canberra — Packard, umieszczonego w komorze pomiarowej i spolaryzowanego wysokim napięciem. Radon wypompowywany z wody transportowany jest do komory za pośrednictwem przystawki o rynkowej nazwie RAD-AQUA lub RAD-H₂O, w zależności od tego, czy pomiar odbywa się bezpośrednio w źródle, czy też w próbce pobranej wcześniej do naczynia pomiarowego.

Przegląd metod stosowanych do oznaczania stężenia radonu w wodzie przez jedenaście ośrodków zajmujących się takimi badaniami rutynowo lub naukowo w Polsce zaprezentowali T.A. Przylibski i in. (2004a, 2007). Publikacje te opisują trzy międzylaboratoryjne eksperymenty porównawcze przeprowadzone w latach 2002—2004 w ramach Centrum Radonowego — Międzynarodowej Pozarządowej Sieci Naukowej zajmującej się pomiarami radonu w środowisku.

8.2. Rad

Stężenia izotopów radu w wodach podziemnych mogą zmieniać się w bardzo szerokim zakresie w zależności od podłoża w danym obszarze geograficznym. Konieczność stałego monitoringu stężeń tych radioizotopów w niektórych regionach świata wymusza potrzebę opracowywania nowych, często uproszczonych lub też dokładniejszych metod radiochemicznej separacji, które zmniejszałyby koszty oraz czas trwania analiz. W zależności od chemicznej postaci końcowego źródła promieniotwórczego pomiar przeprowadza się za pomocą

różnych technik pomiarowych: spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej, wysokiej rozdzielczości spektrometrii α lub γ .

Metody radiochemiczne

Najbardziej konwencjonalną metodą określania stężenia radu jest współstrącanie go z barem w postaci siarczanu baru i wytworzenie źródła spektrometrycznego. Metoda ta lub jej modyfikacje są wciąż używane w wielu laboratoriach na całym świecie. Jedną z pierwszych prac dotycząca techniki otrzymywania źródła spektrometrycznego radu została opublikowana w 1961 r. (Goldin 1961). Przedstawiona w niej została procedura radiochemiczna współstrącania radu z barem w postaci Ba(Ra)SO_4 , w celu przygotowania źródła do pomiaru za pomocą spektrometrii α . W tej metodzie otrzymany w końcowej fazie procedury osad zostaje przeniesiony na stalową płytkę, a następnie wysuszony, spalony, zważony i zmierzony na spektrometrze α . Obecnie wprowadzić nie wytwarza się źródeł α -spektrometrycznych w ten sposób, lecz główna idea procedury radiochemicznej pozostała niezmienną. W bardzo podobnej postaci metoda ta stosowana jest w spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej, gdzie osad zostaje zmieszany z wodą, a następnie z żelującym koktajlem scyntylacyjnym, tworząc gotową do pomiaru próbkę w postaci homogenicznego żelu (Polska Norma PN-89 Z-70072 1989; Chau i in. 1997; Hetman i in. 1998; Kozłowska i in. 1999b; Kim i in. 2001; Przylibski i in. 2002a; Kozłowska i in. 2005). Pomiar w liczniku ciekłoscyntylacyjnym prowadzony jest najczęściej przez okres około trzech tygodni aż do osiągnięcia stanu równowagi promieniotwórczej pomiędzy izotopami radu $^{226,228}\text{Ra}$ a ich α - i β -promieniotwórczymi pochodnymi. Obliczenia aktywności radu w próbce dokonuje się przez dopasowanie równań Batemana (Bateman 1910) do punktów eksperymentalnych (rozdz. 1.2).

Metoda współstrącania radu z barem jako nośnikiem została bardzo szeroko omówiona przez C.W. Silla do przygotowywania α -spektrometrycznych źródeł ^{226}Ra (Sill 1987a). Spektrometria α jest techniką o wysokiej czułości i dokładności, jednakże w przypadku radu wymagana jest czasochłonna i długotrwała procedura radiochemiczna, prowadząca do jego wyekstrahowania i wytworzenia α -spektrometrycznego źródła (Lozano i in. 1997). Polega ona na kilkakrotnej separacji pierwiastków przez współstrącanie i filtrowanie roztworów. Nieco prostszą i szybszą procedurę prowadzącą do uzyskania źródła α -spektrometrycznego zaprezentowali J.S. Alvarado i in. (1995), a jej modyfikacje — M.T. Crespo, A.S. Jimenez (1997). Oczyszczanie radu z pozostałych radionuklidów następuje na kolumnie kationowymiennej, a źródło α -spektrometryczne zostaje wytworzone przez elektrodepozycję na podkładce ze stali nierdzewnej. W pracy dyskutowane są jednak problemy i trudności pomiarowe związane z tą techniką.

Technika ciekłoscyntylacyjna

Stosując niskotłową technikę ciekłoscyntylacyjną, można również wyznaczyć aktywność ^{226}Ra przez pomiar jego pochodnych. Może to być rejestracja pochodnej ^{214}Po , przyjmując, że jest ona w równowadze z ^{226}Ra , oraz że żadne inne sztuczne lub naturalne radionuklidy nie są obecne w tym zakresie energii (S a l o n e n, H u k k a n e n 1997). Izotop ^{226}Ra może być też określony z pomiaru jego pochodnej ^{222}Rn (S u o m e l a 1993b; H e t m a n i in. 1999). Metoda ta wymaga zamknięcia i przechowywania próby przez okres 3—4 tygodni aż do ustalenia równowagi promieniotwórczej pomiędzy izotopem macierzystym ^{226}Ra a radonem ^{222}Rn . Jej niedogodnością jest konieczność stosowania promieniotwórczego izotopu baru ^{133}Ba jako znacznika i wykonanie dodatkowego pomiaru na spektrometrze γ , w celu określenia wydajności chemicznej (odzysku).

Izotop ^{228}Ra może być oszacowany z jego niskoenergetycznego promieniotwórczego β ($E_\beta = 55\text{keV}$), jednak metoda ta napotyka na wiele trudności (W a l e n c i k, K o z ł o w s k a 2006b).

Spektrometria γ

Korzystając z metody współstrącania radu z barem, można następnie zastosować technikę spektrometrii γ do pomiaru krótkożyłowego izotopu ^{228}Ac (w celu określenia stężenia aktywności ^{228}Ra) oraz $^{214}\text{Pb}/^{214}\text{Bi}$ (do oznaczenia ^{226}Ra) (M o o r e i in. 1984; K a h n i in. 1990; B a e z a i in. 1998). Technika ta jest o tyle niedogodna, że aby osiągnąć limit detekcji rzędu 1 mBq/l, wymagana jest próba wody o dużej objętości. T. S a i t o i in. (2003) przedstawili zastosowanie spektrometrii γ do badania środowiskowych podziemnych wód termalnych o stężeniach radu większych niż 10 mBq/l. Metoda ta wymaga przepuszczenia przynajmniej 10 l wody przez żywicę kationowymienną Dowex (50 \times 8), wychwytyującą jony Ra^{2+} . Żywica podlega następnie osuszeniu i umieszczona jest w szczelnie zamykanym pojemniku przystosowanym do pomiaru na spektrometrze promieniowania γ . Oznaczanie ^{226}Ra odbywa się w wyniku pomiaru pochodnej ^{214}Bi , zakładając brak ucieczki ^{222}Rn z pojemnika i jego równowagę promieniotwórczą z ^{226}Ra . T. Saito po przetestowaniu pojemników z różnych materiałów stwierdził, że tylko pojemnik ze stali spełnia wymienione warunki, natomiast pojemniki ze szkła i polipropylenu w większym lub mniejszym stopniu przepuszczają radon. Spektrometrię γ można również zastosować, wykonując pomiar próby niepoddanej żadnej preparatyce chemicznej natychmiast po umieszczeniu jej w naczyniu pomiarowym. Pomiarowi podlega linia γ o energii 186,2 keV, emitowana bezpośrednio podczas rozpadu ^{226}Ra (J o h n s t o n, M a r t i n 1997). Istnieje jednak niebezpieczeństwo interferencji linii ^{235}U o energii 185,67 keV, gdyż stosując konwencjonalne spektrometry γ , linii tych nie można rozdzielić. Można dodatkowo wykonać preparatykę radiochemiczną próby w celu wydzielenia izotopów uranu i oznaczenia ^{235}U za

pomocą innej techniki. Innym rozwiązaniem jest pomiar linii γ pochodnych ^{226}Ra po ustaleniu równowagi promieniotwórczej w próbce, czyli po upływie około 3 tygodni. Po porównaniu rezultatów otrzymanych z pomiaru tych linii widmowych z wynikiem z linii 186,2 keV można stwierdzić, że wystąpienie ewentualnej nadwyżki aktywności pochodzi od ^{235}U . Jeżeli założymy naturalny stosunek aktywności izotopów uranu $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynoszący 0,046, to można w ten sposób dodatkowo oszacować aktywność izotopu ^{238}U .

Inne techniki pomiarowe

Oprócz wymienionych standardowych, konwencjonalnych metod, w literaturze można znaleźć publikacje poszukujące prostszych rozwiązań, próbujących wyeliminować czasochłonne techniki radiochemiczne. M.P. B l a n k o R o d r i - g u e z i in. (2000) przedstawił sekwencyjną metodę równoczesnego oznaczania uranu, toru i radu w próbach wodnych z użyciem selektywnych scyntylatorów ekstrakcyjnych URAEX, THOREX, RADEX oraz techniki ciekłoscyntylacyjnej. Pozwala to na uproszczenie lub wręcz zminimalizowanie procedury radiochemicznej prowadzącej do separacji pierwiastków. Jedynym istotnym krokiem tej procedury jest właściwe i precyzyjne ustawienie pH próby dla ekstrakcji danego radionuklidu, gdyż od tego w dużym stopniu zależy jej wydajność.

A. D u r e c o v a (1997) opublikowała zastosowanie dysków EMPORE™ 3M do równoczesnego oznaczania izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra . Dysk EMPORE jest membraną o średnicy 47 mm, impregnowaną eterem koronowym selektywnie ekstrahującym jony Ra^{2+} w środowisku kwaśnym. W tej technice aktywność obu radionuklidów określana jest przez produkty ich rozpadu: ^{226}Ra — przez pomiar ^{222}Rn za pomocą komory Lucasa, natomiast ^{228}Ra — przez pomiar izotopu aktywnu ^{228}Ac na liczniku proporcjonalnym. Ekstrakcja radu może być jednak zaburzona z uwagi na obecność wysokich stężeń jonów amonowych NH_4^+ , potasu K^+ czy baru Ba^{2+} . Fakt ten zmusza więc eksperymentatora do dokładnego rozpoznania obecności tych składników w próbce. S. P u r k l i A. E i s e n h a u e r (2003), stosując dyski EMPORE, uniknęli tego problemu, dodając do każdej badanej próby znaczników ^{225}Ra oraz ^{229}Th w celu określenia wydajności chemicznej.

Znane są również prace wykorzystujące sorpcję radu na poliamidowych dyskach pokrytych dwutlenkiem manganu MnO_2 (E i k e n b e r g i in. 2001) lub na żywicy MnO_2 (M o o n i in. 2003; N o u r i in. 2004). Adsorpcja radu na dwutlenku manganu jest bardzo czuła na pH próby. Dyski MnO_2 są niezwykle wygodne w użyciu, gdyż nie jest konieczna żadna preparatyka radiochemiczna próby, poza ustaleniem jej pH. Po zanurzeniu dysku w wodzie na odpowiedni czas, a następnie wysuszeniu jest on gotowy do pomiaru na spektrometrze α . Aktywność izotopów ^{226}Ra i ^{224}Ra jest określona z pomiaru następującego bezpośrednio po zakończeniu zanurzenia dysków w próbce wody. Izotop ^{228}Ra może zostać oznaczony z pochodnej ^{228}Th po około 6 miesiącach.

Zastosowanie zarówno dysków, jak i żywic MnO_2 („ MnO_2 Resin”, PG Research Foundation, USA lub Diphonix Resin, 80—60 μm , Eichrom Industries INC., USA) wymaga przeprowadzenia wielu testów sprawdzających odzysk chemiczny, m.in. w różnych warunkach pH próby. D.S. Moon i in. (2003) stwierdzili, że największy odzysk ($> 95\%$ Ba(Ra)) po przepuszczeniu przez kolumnę z żywicą otrzymuje się dla pH w zakresie 4,0—8,0, podczas gdy przy $\text{pH} = 1$ odzysk wynosi 3%. Należy również pamiętać, że przy pH poniżej 3 materiał MnO_2 może zacząć się rozpuszczać. W wysokich wartościach pH ($\text{pH} > 9$) może natomiast nastąpić wytrącanie się minerałów (tlenków, węglanów). Zdaniem D.S. Moona, żywice MnO_2 są szczególnie przydatne w wypadku wód o niskim zasoleniu, chociaż mogą być zastosowane w wypadku wód morskich, lecz odzysk chemiczny będzie wtedy znacznie niższy niż dla wód pitnych.

Pomiar promieniowania Czerenkowa

Ciekawą propozycję stanowi zastosowanie pomiaru promieniowania Czerenkowa. Jest to promieniowanie ultrafioletowe, generowane przez wysokoenergetyczne cząstki β podróżujące przez materiał z prędkością większą od prędkości światła w tym samym medium. W przypadku wody energia cząstek β musi być większa niż 263 keV. Promieniowanie α pochodzące z ^{226}Ra i ^{222}Rn nie wytwarza promieniowania Czerenkowa, lecz ich pochodna ^{214}Bi emituje trzy grupy cząstek β o energiach maksymalnych od 1,5 MeV do 3,26 MeV, które to czynią. R. Blackburn, M.S. Al-Masri (1993) zaproponowali metodę, w której ^{214}Bi , będący w równowadze wiekowej z ^{222}Rn , użyty został do oznaczania ^{222}Rn i ^{226}Ra w próbkach wodnych. W pomiarze radonu gaz jest ekstrahowany z próbek z zastosowaniem rozpuszczalnika organicznego i po 2 h od ekstrakcji następuje pomiar promieniowania Czerenkowa w kanale trytowym licznika ciekłoscyntylacyjnego. W pomiarze ^{226}Ra próbka wody jest najpierw przechowywana w szczelnie zamkniętej butli przez 25 dni aż do ustalenia równowagi promieniotwórczej z ^{222}Rn , a następnie radon jest ekstrahowany przez rozpuszczalnik organiczny i ma miejsce pomiar. Najwydajniejszym rozpuszczalnikiem okazał się toluen, lecz mogą być również stosowane inne rozpuszczalniki organiczne. R. Blackburn i A.S. Al-Masri nadmieniają, że można użyć dowolnego licznika ciekłoscyntylacyjnego, gdyż nie jest wymagana ani wysoka zdolność rozdzielcza, ani konieczność ustawiania parametru PSA (parametr rozdziału impulsów α/β).

Większość z proponowanych metod niekonwencjonalnych jest niestety dość kosztowna w zastosowaniach pomiarowych na większą skalę, dlatego też standardowe metody radiochemiczne są wciąż najpopularniejsze, najlepiej poznane, a przy tym najdokładniejsze. Porównanie niektórych z wymienionych metod pomiarowych można znaleźć w pracach S. Chałupnika i in. (1996) oraz M. Koehlera i in. (2002).

8.3. Uran

Spektrometria α

Najczęściej stosowaną techniką pomiarową służącą do określania izotopów uranu $^{234,238}\text{U}$ w próbach zarówno wodnych, jak i ciał stałych jest półprzewodnikowa spektrometria α . W spektrometrii α izotopy uranu muszą być radiochemicznie odseparowane od innych interferujących radionuklidów, a końcowa próbka przeznaczona do pomiaru musi być niemal pozbawiona masy. Wytworzenie źródła α -spektrometrycznego wymaga zastosowania procedury radiochemicznej, prowadzącej do odseparowania uranu od jego pochodnych oraz innych pierwiastków promieniotwórczych obecnych w próbce. W przypadku ciał stałych etap ten poprzedzony jest rozpuszczeniem próby (tabela 9, rozdz. 4). Oczyszczenie uranu najwygodniej jest przeprowadzić z zastosowaniem żywicy jonowymiennej, np. anionowymiennej Dowex 1 \times 8 (Cl^- , 200—400 mesh) (Dow Chemical Company) (Suomela 1993c; Heranz i in. 1997; Kozłowska i in. 2007a, b). Z otrzymanego z kolumny z jonitem eluentu z uranem wytwarzane jest cienkie źródło α -spektrometryczne. Najczęściej stosuje się w tym celu procedurę współstrącania z fluorkiem neodymu NdF_3 i filtracji na podkładce (Mietelski 2003; Kozłowska i in. 2007a, b) lub elektrodpozycję (Suomela 1993c; Heranz i in. 1999; Weber i in. 1999; Eikenberg i in. 2004) (rozdz. 9.2.3).

Autorzy stosujący spektrometrię α z reguły przedstawiają udoskonalenie wymienionych etapów analizy. Wiele publikacji wskazuje na zastosowania różnych żywic jonowymiennych, jak najwydajniej rozdzielających analizowane pierwiastki. W.C. Burnett i in. (1997) użyli żywicy chromatograficznej opracowanej w Argonne National Laboratory, USA, znanej pod handlową nazwą Dipex®, dobrze rozdzielającej aktynowce nawet w obecności wysokich stężeń soli w próbce. B. Gupta i in. (2002) testowali żywicę Cyanex-923 firmy Cytec Inc. z Kanady do ekstrakcji uranu, toru i lantanowców, analizując szczegółowo wpływ użytych odczynników chemicznych na wydajność procesu separacji pierwiastków. R. Weber i in. (1999) opisali proces ekstrakcji uranu na kolumnie zawierającej materiał o nazwie SPE (*solid-phase extraction*), będący mieszaniną dwóch związków — 1 g „Reversed-Phase Material Chromobond NO_2 ” oraz 200 mg trioctylphosphinoxide (TOPO), zmieszanych z 2 ml CHCl_3 . Autorzy ci wskazują na całkowite oddzielenie badanych pierwiastków — uranu i toru — od matrycy. K. Tagami i S. Uchida (2004) zastosowali żywicę anionowymienną TEVA (Eichrom Industries, Inc.), badając dodatkowo wpływ obecności jonów żelaza na zawartość uranu w eluencie z kolumny.

Alternatywą dla żywicy jest zastosowanie membrany jonowymiennej, będącej wymiennikiem jonów w formie cienkiego filmu. E.E. Zaki (2002) opisał proces elektrodializy na membranach do separacji i zagęszczania pier-

wiastków radioaktywnych w różnych źródłach. Proces ten opiera się na elektromigracji jonów przez membranę kationo- lub anionowymienną, która pozwala na przejście odpowiednio jonów dodatnich lub ujemnych. Główną różnicę między tymi membranami stanowi przyłączona do matrycy grupa jonowa, która umożliwia wejście i wymianę anionów lub kationów ze źródeł zewnętrznych. E.E. Zaki zastosował membrany kationowymienne „Nafion” o powierzchni $8,04 \text{ cm}^2$ i grubości $0,28 \text{ mm}$ oraz przedstawił wyniki testów różnych parametrów zaburzających transport jonów U(VI) .

Po odseparowaniu interesujących izotopów od innych interferujących radionuklidów należy wytworzyć cienkie, końcowe źródło α -spektrometryczne przeznaczone do pomiaru. Najważniejsze w tym etapie analizy jest to, by źródło pomiarowe było prawie „bezmasowe” ($\rho < 0,1 \text{ mg/cm}^2$). Zapewnia to bowiem dobrą zdolność rozdzielczą linii widmowych i brak samoabsorpcji w samym źródle (więcej na ten temat zob. rozdz. 4).

Technika ciekłoscyntylacyjna

Poza spektrometrią α , do pomiaru uranu używane są również inne techniki, np. ciekłoscyntylacyjna z dyskriminatorem impulsów α/β (V e n s o i in. 1993). Opisana w pracy E.A. V e n s o i in. (1993) procedura radiochemiczna polega na dodaniu 20 ml scyntylatora ekstrakcyjnego do 1 l wody zakwaszonej HNO_3 do wartości $\text{pH} = 1\text{—}2$, wymieszaniu i odczekaniu na rozdzielenie faz. Następnie scyntylator, który znajduje się na powierzchni próby wody, zostaje delikatnie zebrany za pomocą pipetki i poddany pomiarowi na liczniku ciekłoscyntylacyjnym. Sama procedura przygotowania próbki do pomiaru jest więc niezwykle prosta, minusem jest jednak słaba zdolność rozdzielcza widma (otrzymywane jest sumacyjne widmo izotopów uranu) oraz możliwość interferencji innych pierwiastków w widmie, np. izotopów radu lub radonu. Do zalet techniki ciekłoscyntylacyjnej można natomiast zaliczyć 100% wydajność pomiarową promieniowania α oraz niskie tło.

Scyntylator ekstrakcyjny ALPHAEX® z Etrac Laboratories, Inc. do selektywnej ekstrakcji uranu z próbek wodnych został również zastosowany przez J.M. D u f f e y a i in. (1997) w połączeniu z ciekłoscyntylacyjną techniką PEARLS (ang. Photon/Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation), model 8100AB ORDELA. Autorzy ci stwierdzili, że w przypadku prawidłowego ustawienia dyskriminatora impulsów α/β wydajność pomiarowa promieniowania α wynosi 99% , natomiast wydajność odrzucenia impulsów γ oraz β — $> 99,95\%$. Wartości te potwierdza nieco wcześniejsza praca J.D. L e y b a i in. (1995), którzy używali również techniki PEARLS w połączeniu z innym scyntylatorem ekstrakcyjnym URAEX™.

Spektrometria masowa

Znakomitą techniką pomiarową do określania niskich aktywności uranu jest spektrometria masowa ICP MS (rozdz. 7). Przygotowanie próbki wody do pomiaru tą techniką jest bardzo proste i nie wymaga czasochłonnej pracy analitycznej, a czas analizy trwa zaledwie kilka minut. Technika ICP MS stosowana jest do oznaczania izotopów ^{235}U , ^{238}U oraz stosunków izotopowych $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, głównie w celu ustalenia ewentualnych odstępstw od abundancji naturalnych (tzw. uran zubożony) w środowisku (R i h s i in. 1997; A l m e i d a i in. 2004; K o z ł o w s k a i in. 2007b). Oznaczanie izotopu ^{234}U w próbkach środowiskowych jest możliwe w przypadku stężeń uranu wyższych niż 50 $\mu\text{g/l}$ (M a n n i n e n i in. 1995).

Wysoką czułość i precyzję pomiarową prezentuje także spektrometria masowa TIMS (ang. *Thermal Ionization Mass Spektrometry*) (R a m a k u m a r i in. 1995), lecz wymaga ona skomplikowanej preparatyki chemicznej próby oraz dłuższego czasu pomiaru (rzędu godzin). Niektórzy autorzy jednak twierdzą (S a h o o i in. 2002), że TIMS jest techniką bardziej precyzyjną niż ICP MS (dokładność 0,2% przy 95% poziomie ufności w porównaniu z 1—2% dla ICP MS). Wymienione techniki spektrometrii mas są jednak bardzo kosztowne, co sprawia, że obecnie żadne polskie laboratorium nie dysponuje spektrometrem masowym o jakości odpowiedniej do badań środowiskowych.

9. Metody oznaczania radionuklidów naturalnych w wodzie stosowane w pracy

9.1. Pobór prób w środowisku

Prawidłowe opróbowanie badanego terenu jest jedną z najważniejszych czynności podczas wykonywania badań środowiskowych. Pobrana próba powinna być reprezentatywna dla całości badanego materiału. Oczywiście optymalne opróbowanie terenu stanowi kompromis pomiędzy reprezentatywnością wyników badań, aspektem ekonomicznym, wiedzą i doświadczeniem naukowca. Konieczna jest współpraca lub konsultacja naukowców bądź pracowników reprezentujących takie dyscypliny nauki, jak: geologia, fizyka, chemia i wiedza o środowisku, by pobrana próba odzwierciedlała informację charakterystyczną dla całej populacji. Szczegółowe zalecenia, jak powinien być wykonany profesjonalny program poboru prób, podaje praca J.W. E i n a x a i in. (1997).

Próby wody analizowane w niniejszej pracy były próbkami wód podziemnych, źródłanych lub mineralnych. Pobrane zostały zgodnie z metodami poboru prób obowiązującymi dla oznaczania danego radionuklidu. Metody poboru prób różniły się w zależności od celu analizy.

Wybór punktów pomiarowych, które z konieczności nie mogły leżeć na regularnej siatce poboru prób, był zdeterminowany lokalizacją wypływów lub odwiertów na danym terenie. Ponadto w przypadku źródeł opróbowanie zależało przede wszystkim od dostępności ujęcia oraz od wiedzy i współpracy pracowników zakładów geologicznych danego terenu. W przypadku badań przedstawionych w niniejszym opracowaniu współpracowano z pracownikami zakładów geologicznych i balneoleczniczych znajdujących się w uzdrowiskach Sudetów i Karpat Zewnętrznych oraz Laboratorium Hydrogeologicznego Zakładu Geologii i Wód Mineralnych Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej (LHPWr) z Wrocławia.

Próby wód podziemnych pobierane były możliwie najbliżej ujęcia lub źródła wody. Ma to istotne znaczenie w przypadku oznaczania stężenia gazowego ra-

donu ^{222}Rn w wodzie, ze względu na możliwość utraty części informacji w przypadku znacznego oddalenia punktu poboru od ujęcia. Wytyczne dotyczące poboru prób wód przeznaczonych do analiz na radon precyzuje norma (S o m e l a 1993a). Optymalne warunki poboru wymagają zapewnienia przez przynajmniej 5 min wolnego wypływu wody z ujęcia w celu usunięcia ewentualnych pęcherzyków powietrza oraz poboru próby ze środkowej części strumienia wody, aby uniknąć odgazowania radonu.

Do oznaczeń pozostałych pierwiastków promieniotwórczych, tzn. izotopów radu oraz uranu, próby pobierane były do plastikowych butli o objętości 5 l lub 3 l, w zależności od przewidywanego poziomu stężenia aktywności. Po pobraniu próby były zakwaszane kilkoma mililitrami stężonego kwasu solnego HCl (analizy radu) lub azotowego HNO_3 (analizy uranu), aż do obniżenia pH prób do wartości około 2–3. Zakwaszenie prób ma na celu zapobieganie namnożeniu się materiału biologicznego oraz utrzymanie śladowych ilości pierwiastków promieniotwórczych w roztworze i niedopuszczenie do osadzania się ich na ściankach butli. Przy wartościach pH w zakresie $6 < \text{pH} < 8$ niektóre składniki metaliczne tworzą wodorotlenki, które następnie „wbudowują się” w ścianki naczynia. Bezpośrednio przed przystąpieniem do analizy powracano do neutralnego pH prób.

W przypadku rejonu Świeradów — Czarniawa przebadano również zawartość pierwiastków promieniotwórczych w skałach zbiornikowych otaczających źródła. Próby skał pobrane zostały przez pracowników LHPWr na podstawie map geologicznych terenu, dokumentacji hydrogeologicznej złóż, profilów geologiczno-technicznych ujęć oraz różnych innych opracowań geologicznych. Optymalna lokalizacja miejsca poboru skał powinna znajdować się jak najbliżej badanego ujęcia wody, co w większości przypadków w tym regionie zostało spełnione. Próbkę skał zostały następnie wysuszone, skruszone i zmielone do frakcji 0,1 mm w LHPWr. Dzięki uprzejmości pracowników LHPWr autorka niniejszej pracy mogła wykorzystać 17 prób, o objętości około $0,6 \text{ dm}^3$, do badań własnych.

Ogólnie schemat przygotowania próby materiału sypkiego, np. gleby do badań promieniotwórczości, ilustruje rys. 19. Schemat został sporządzony na podstawie postępowania z próbami środowiskowymi w Laboratoriach IAEA w Seibersdorf, Austria. Wszystkie zdjęcia przedstawiające urządzenia używane w kolejnych etapach przygotowywania próby zostały zrobione w Laboratoriach IAEA, Seibersdorf. W przypadku prób skał postępowanie jest podobne.

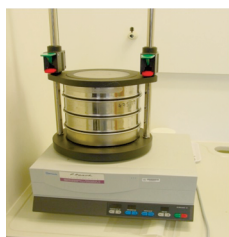
Ważenie



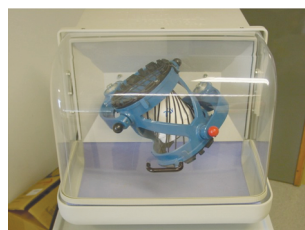
Suszenie w 105°C przez 24 h



Przesiewanie przez sito 2 mm

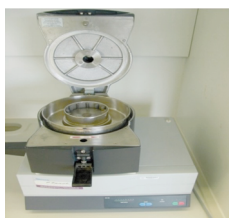


Homogenizacja przesianej frakcji



Rozdzielanie próby na dwie części,
część pierwsza do pomiaru aktywności
promieniowania gamma

Druga część zmielona do
uziarnienia < 250 μm



Próba 10 g do całkowitego
rozpuszczenia w kwasach

Wytworzenie źródła α -spektrometrycznego

Rys. 19. Schemat przygotowania próby do badań promieniotwórczości techniką spektrometrii γ i α . Przedstawione urządzenia znajdują się w Laboratoriach IAEA w Seibersdorf, Austria (fot. IAEA)

9.2. Metody analityczne

Metody oznaczania radonu oraz izotopów uranu w wodach, jakie zastosowano w niniejszej pracy, zostały opublikowane przez J. Suomela jako raporty SSI-Rapport 93—12, 93—14 (Suomela 1993a, c), natomiast w przypadku izotopów radu posłużono się normą PN-89 Z-70072 (Polska Norma 1989). Metoda oznaczania uranu w wodach nie była akredytowana, lecz stosowana jest rutynowo, np. w IAEA, Seibersdorf. Limity detekcji (ang. MDA — *Minimum Detectable Activity*) dla każdej metody zostały obliczone zgodnie ze wzorem L.A. Curie (Curie 1968):

$$MDA = \frac{4,65 \cdot \sqrt{N_0}}{t_0 \cdot f \cdot V \cdot E}, \quad (34)$$

gdzie:

N_0 — liczba zliczeń tła w odpowiednim oknie pomiarowym,

t_0 — czas pomiaru,

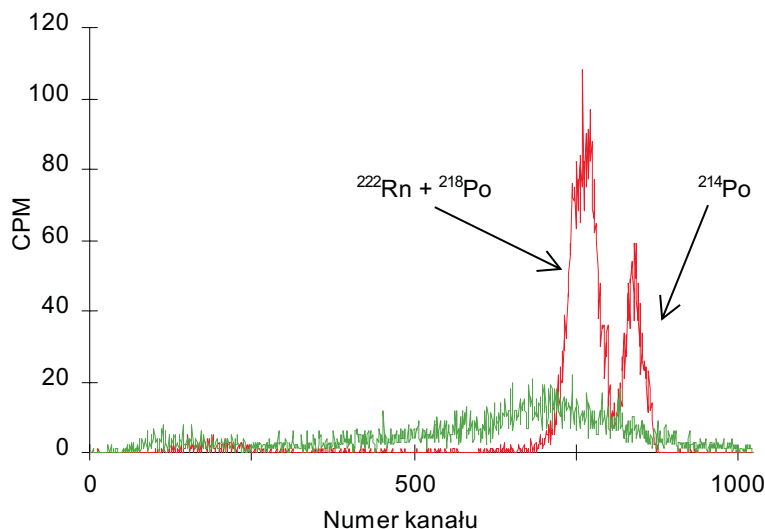
f, V, E — odpowiednio: wydajność detekcji, objętość próby oraz wydajność chemiczna.

MDA wyrażony jest w jednostkach stężenia aktywności. Opis zastosowanych w pracy metod radiochemicznych zaprezentowany został w rozdz. 9.2.1, 9.2.2 i 9.2.3.

9.2.1. Oznaczanie ^{222}Rn

Stężenie aktywności radonu ^{222}Rn w wodach wyznaczono z użyciem spektrometru ciekłoscyntylacyjnego WinSpectral α/β 1414 firmy Wallac (Wallac 1995) i procedury zgodnej z normą ISO (Suomela 1993a) (por. rozdz. 8.1). Próba wody o objętości 10 ml zostaje wprowadzona do szklanej fiolki scyntylacyjnej wypełnionej wcześniej 10 ml koktajlu scyntylacyjnego Insta-Fluor firmy Canberra — Packard. Fiolkę należy szczelnie zamknąć i kilkakrotnie wstrząsnąć w celu ułatwienia dyfuzji radonu z fazy wodnej do fazy scyntylacyjnej. Stężenie aktywności ^{222}Rn obliczane jest ze składowej α widma promieniotwórczości pochodzącej od ^{222}Rn , ^{218}Po oraz ^{214}Po (rys. 20), z uwzględnieniem wydajności chemicznej procesu przenikania radonu z wody do koktajlu scyntylacyjnego (w przypadku idealnym czynnik 3 we wzorze 35). Maksymalna aktywność próbki obserwowana jest po około 3 h od momentu zamknięcia, a następnie z czasem maleje (rys. 7, rozdz. 1.3).

Krzywa przedstawiona na rys. 7 (rozdz. 1.3) dla rodziny izotopu radonu ^{222}Rn uwzględnia zmiany aktywności względnej $A(t)/A_0$ radonu i jego α -promieniotwórczych pochodnych. Po upływie 3 h od chwili zamknięcia próby



Rys. 20. Przykładowe widmo promieniowania α i β pochodzące od ^{222}Rn i jego pochodnych dla próbki wody Jan Kazimierz z uzdrowiska Duszniki-Zdrój
Składowa α odczytywana jest z zakresu od 650. do 900. kanału; CPM — liczba impulsów na minutę

zmianę aktywności w czasie można opisać także funkcją uwzględniającą jedynie rozpad pierwiastka macierzystego. Wynika to z długiego czasu połowicznego zaniku radonu ^{222}Rn w porównaniu z czasem połowicznego zaniku jego α -promieniotwórczych pochodnych, czyli izotopów polonu $^{214,218}\text{Po}$. Aktywność względną $A(t)/A_0$ opisuje wzór:

$$\frac{A(t)}{A_0} = 3 \cdot \exp(-\lambda \Delta t), \quad (35)$$

gdzie:

$A(t)$ — aktywność próby w czasie t ,

A_0 — aktywność próby w czasie $t = 0$, czyli szukana aktywność izotopu radonu ^{222}Rn ,

λ — stała rozpadu izotopu radonu ^{222}Rn ,

Δt — czas, jaki upłynął od chwili zamknięcia próby.

Współczynnik 3 znajdujący się we wzorze wynika z faktu występowania trzech cząstek α pochodzących od radonu ^{222}Rn i jego dwóch pochodnych α -promieniotwórczych.

Pomiar wydajności chemicznej procesu przenikania radonu z fazy wodnej do scyntylacyjnej przeprowadza się periodycznie, zwłaszcza po zmianie warunków pomiaru, co w praktyce oznacza zmianę typu stosowanego koktajlu scyntylacyjnego lub fiolek scyntylacyjnych. W standardowej praktyce laboratoryjnej ZFJiJZ przygotowuje się zestaw dziesięciu prób z wody destylowanej z doda-

nym wzorcem radu ^{226}Ra oraz koktajlem scyntylacyjnym. Aktywność przygotowanych prób wzorcowych zawiera się w granicach od 0,5 Bq do 10 Bq na 10 ml próby wody, co odpowiada stężeniu aktywności odpowiednio od 50 Bq/l do 1000 Bq/l. Próby te pozostawia się na okres około 30 dni w celu ustalenia stanu równowagi promieniotwórczej pomiędzy radem i radonem, a następnie mierzy ich aktywność za pomocą licznika ciekłoscyntylacyjnego. Z warunków stanu równowagi promieniotwórczej wynika, że po upływie 30 dni aktywność pochodnych izotopu radu ^{226}Ra , które znajdują się w koktajlu scyntylacyjnym, jest równa aktywności pierwiastka macierzystego. Pomiar aktywności prób wzorcowych polega na pomiarze zliczeń cząstek α izotopu radonu ^{222}Rn i izotopów polonu $^{214,218}\text{Po}$. Z kolei z zależności liczby zliczeń na sekundę od zadanej aktywności wyznacza się współczynnik nachylenia otrzymanej prostej, równy wydajności chemicznej procesu, zgodnie z wyrażeniem (S u o m e l a 1993a):

$$N^{\alpha}(t) - N_0^{\alpha} = E \cdot A_S, \quad (36)$$

gdzie:

- $N^{\alpha}(t)$ — liczba zliczeń na sekundę izotopu radonu ^{222}Rn i jego pochodnych w oknie α ,
- N_0^{α} — liczba zliczeń na sekundę tła w oknie α ,
- E — wydajność chemiczna procesu (w zliczeniach na sekundę na Bq),
- A_S — zadana aktywność.

Wartość współczynnika wydajności chemicznej E zastosowanego do pomiarów przedstawionych w tej pracy wynosiła $2,65 \pm 0,2$. Na jej wielkość ma wpływ wydajność detekcji cząstek α (zakładamy 100%) oraz wydajność związana z procesami zachodzącymi w fiolce pomiarowej. Maksymalna wartość E powinna być równa 3, co oznaczałoby wydajność procesu chemicznego wynoszącą 1, czyli 100% dla każdej z trzech cząstek α pochodzących od izotopu radonu ^{222}Rn oraz dwóch izotopów polonu $^{214,218}\text{Po}$.

MDA spektrometru na poziomie ufności 95% wynosił 0,2 Bq/l dla 0,01 l wody i 60 min czasu pomiaru.

Aktywność izotopu radonu ^{222}Rn , A_0 , w wodach uzdrowisk Sudetów w Polsce południowej obliczona została z zastosowaniem komputerowej procedury dopasowującej zmierzone wartości eksperymentalne $A(t)$ do krzywej rozpadu radonu opracowanej w ZFJiJZ (K ł o s 2002a). Niepewność pomiaru stężenia aktywności została obliczona jako pierwiastek sumy poszczególnych przyczynków niepewności pomiarowych w kwadratach. Składały się na nią niepewność określenia współczynnika wydajności chemicznej oraz niepewność dopasowania krzywej teoretycznej rozpadu radonu do punktów eksperymentalnych obciążonych błędem statystycznym.

9.2.2. Oznaczanie $^{226,228}\text{Ra}$

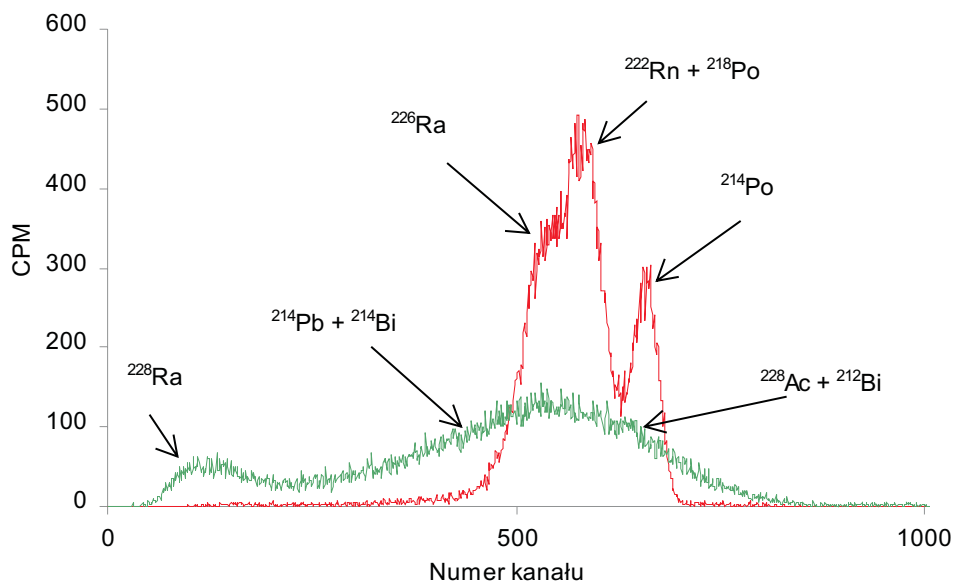
Stężenie aktywności izotopów radu $^{226,228}\text{Ra}$ w wodach zostało wyznaczone z użyciem spektrometru ciekłoscyntylacyjnego WinSpectral α/β 1414 firmy Wallac i procedury zgodnej z Polską Normą (1989) (por. rozdz. 8.2). Procedura ta polega na radiochemicznym współstrącaniu radu z barem w postaci siarczanu baru Ba(Ra)SO_4 i oczyszczeniu go z pochodnych (rys. 21).

Chemiczna metoda oznaczania izotopów radu PN-89 Z-70072



Rys. 21. Schemat metody radiochemicznej oznaczania izotopów radu

W tym celu stosuje się podwójne strącenie osadu. Pierwsze w środowisku kwaśnym (pH około 2) ma na celu otrzymanie radu z barem i ołowiem. Oprócz izotopów radu, w otrzymanym osadzie wciąż znajdują się niektóre inne naturalne nuklidy promieniotwórcze, np. tor, podczas gdy z roztworem usunięty zostaje m.in. uran. Kolejne strącenie kwasem octowym lodowym pozwala pozbyć się ich z osadu. Ilość dodanego kwasu octowego jest ściśle określona, aby pH roztworu nie było mniejsze niż 4,5. Gwarantuje to strącenie tylko izotopów radu w postaci siarczanu baru. Inne pierwiastki promieniotwórcze pozostają w roztworze.



Rys. 22. Widmo promieniowania α i β izotopów radu $^{226,228}\text{Ra}$ dla próbki wody Jan Kazimierz z uzdrowiska Duszniki-Zdrój

Składowa α odczytywana jest z zakresu od 500 do 900 kanału; CPM — liczba impulsów na minutę

Aktywność ^{226}Ra wyznaczana jest ze składowej α rejestrowanego widma, natomiast aktywność ^{228}Ra — z wysokoenergetycznej składowej β tego widma pochodzącej od ^{228}Ac (rys. 22). Aktywności tych izotopów wyznacza się, korzystając z równania Batemana dla rodzin ^{226}Ra oraz ^{228}Ra (rozdz. 1.2).

Aktywność izotopu radu ^{226}Ra w Bq/l w próbce określono z zależności:

$$A_{226}^{\alpha} = \frac{\text{CPS}_{226}(0)}{V \cdot f \cdot E}, \quad (37)$$

gdzie:

- $\text{CPS}_{226}(0)$ — częstość zliczeń na sekundę pochodząca od izotopu ^{226}Ra ,
- V — objętość początkowa próby wody przed preparatyką chemiczną,
- E — wydajność metody chemicznej,
- f — wydajność detektora dla cząstek α (100%).

Wartość $\text{CPS}_{226}(0)$ otrzymuje się w wyniku dopasowania krzywych Batemana odpowiednich składowych promieniowania do punktów eksperymentalnych z użyciem procedury opracowanej w ZFJiZ (K ł o s 2002b). Na niepewność oznaczenia stężenia izotopu radu ^{226}Ra , ΔA_{226}^{α} , składa się wartość niepewności wynikająca z dopasowania krzywej teoretycznej rozpadu radu do punktów eksperymentalnych obciążonych błędem statystycznym oraz niepewność wydajności chemicznej i objętości próby.

Stężenie aktywności izotopu radu ^{228}Ra określa się ze składowej β widma promieniowania, używając dwóch okien rejestracji promieniowania β . Pierwsze okno, β_1 , zawierające niskoenergetyczną składową tego widma pochodzącą od izotopu ^{228}Ra , mieści się pomiędzy 1 a 255 kanałem. Liczbę zliczeń na sekundę w tym oknie oznaczono jako N_1^β . Drugie okno, β_2 , zawiera się od kanału 256—1024, z liczbą zliczeń na sekundę N_2^β .

Kanał podziału wybrano w miejscu („siodełku”) tuż za składową pochodzącą od niskoenergetycznej składowej β ^{228}Ra (nr kanału 255 na rys. 22). Wcześniej, korzystając z widma wzorca ^{226}Ra , zdefiniowano współczynnik L podziału liczby zliczeń pomiędzy oknami β_1 i β_2 jako stosunek liczby zliczeń w oknie 256—1024 do całkowitej liczby zliczeń (1—1024).

Znając składową α widma ^{226}Ra danej próby w chwili czasu t , wyznaczono wkład składowej β tego izotopu N_{226}^β w całkowite widmo β z zależności:

$$N_{226}^\beta(t) = \frac{W_{226}^\beta(t)}{W_{226}^\alpha(t)} (N^\alpha(t) - N_0^\alpha), \quad (38)$$

gdzie:

$W_{226}^\beta(t)$ — aktywność względna $A(t)/A_0$ składowej β rodziny radu ^{226}Ra dla danej chwili czasu t , wyznaczona z równań Batemana (wzór (9), rozdz. 1.2),

$W_{226}^\alpha(t)$ — aktywność względna $A(t)/A_0$ składowej α rodziny radu ^{226}Ra dla danej chwili czasu t , wyznaczona z równań Batemana (wzór (8), rozdz. 1.2),

$N^\alpha(t)$ — liczba zliczeń na sekundę w danej chwili czasu t w wybranym oknie α widma próby,

N_0^α — liczba zliczeń na sekundę tła w oknie α widma,

Następnie od całkowitej liczby zliczeń na sekundę w drugim oknie, N_2^β , odejmowano ten udział, tj. N_{226}^β . Otrzymano w ten sposób zliczenia na sekundę pochodzące od wysokoenergetycznej składowej widma β izotopu radu ^{228}Ra (^{228}Ac). Wzór na stężenie aktywności tego izotopu w badanej próbce ma następującą postać:

$$A_{228}^\beta = \frac{N_2^\beta(t) - L \cdot N_{226}^\beta(t) - N_{20}^\beta}{L \cdot V \cdot f \cdot E}, \quad (39)$$

gdzie:

N_{20}^β — liczba zliczeń na sekundę w oknie β_2 próby tła,

E, f, V, L — zdefiniowane wcześniej.

Wydajność chemiczna procedury wynosząca $97\% \pm 0,3\%$ została wyznaczona na podstawie prób wzorcowych z użyciem wzorca radu ^{226}Ra o aktywności $50,0 \pm 1,0$ Bq/g oraz wzorca ^{228}Ra o aktywności $53,1 \pm 2,7$ Bq/g (NIST). Wydajność detekcji cząstek α w spektrometrii ciekłoscyntylnacyjnej określana jest jako 100%, natomiast wysokoenergetycznych cząstek β — 98%. MDA wynosił 0,01 Bq/l dla ^{226}Ra i 0,03 Bq/l dla ^{228}Ra , a obliczony był na podstawie wzoru Curie (34) dla próby wody o objętości 2 l.

Opisana metoda została sprawdzona w międzylaboratoryjnych eksperymentach zorganizowanych przez Państwową Agencję Atomistyki w 1997 r. (H e t m a n i in. 1998), przez Radiation and Nuclear Safety STUK, Helsinki, Finlandia w 2001 r. oraz przez IAEA, Seibersdorf, Austria w 2004 r.

9.2.3. Oznaczanie $^{234,235,238}\text{U}$

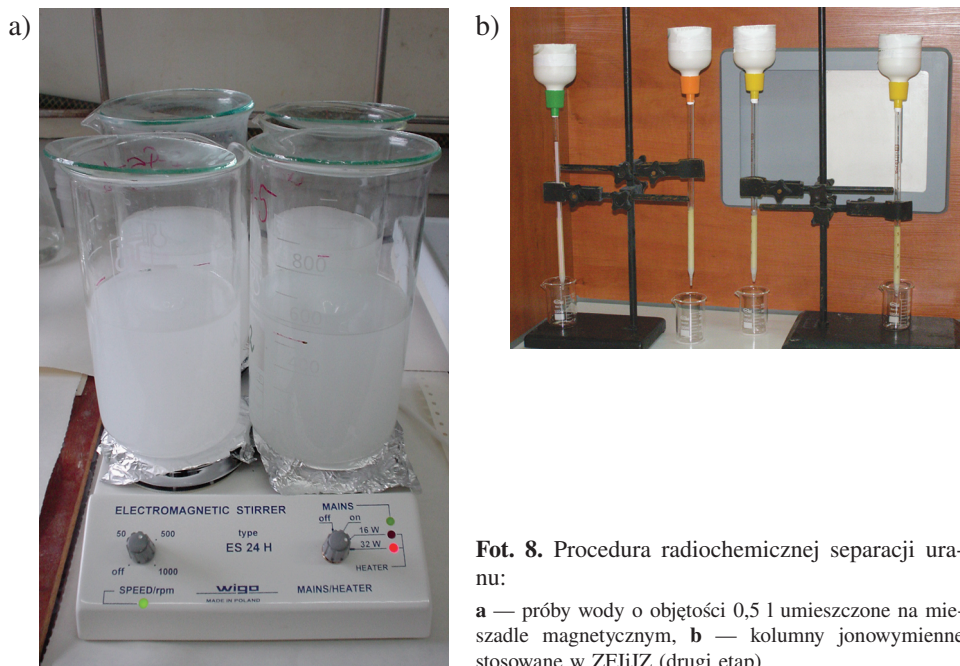
Stężenie aktywności izotopów uranu zostało określone za pomocą dwóch technik pomiarowych. Izotopy ^{234}U , ^{238}U oznaczane były spektrometrią α , natomiast izotopy ^{235}U , ^{238}U — spektrometrią mas ICP MS (por. rozdz. 8.3). Pomiarzy pierwszą z technik wykonywane były w ZFJiJZ, natomiast drugą techniką — w Laboratoriach IAEA w Seibersdorf pod Wiedniem.

Spektrometria α

Aby wyznaczyć stężenie aktywności izotopów $^{234,238}\text{U}$ w próbach wody za pomocą spektrometrii α , posłużono się procedurą radiochemicznej separacji uranu metodą J. Suomela (S u o m e l a 1993c, dokument wewnętrzny IAEA). Procedurze poddawano próbkę wody o objętości 0,5 l, do której został wprowadzony znacznik będący izotopem ^{232}U (NIST). W pierwszym etapie do próby dodawano 5 ml stężonego kwasu azotowego HNO_3 i 2 ml 80% kwasu ortofosforowego H_3PO_4 , a następnie 10 ml nośnika węglanu wapnia ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Próbę należało podgrzać do temperatury 85°C . Mieszając, powoli dodawano wody amoniakalnej NH_4 , aż pojawił się osad, a następnie uzupełniano dodatkowo 10 ml NH_4 . Podgrzewano próbę, mieszając przez 2 h, i pozostawiono na noc, by powstał osad. Na drugi dzień zdekantowano, odwirowano i rozpuszczono osad w 30 ml 8M HCl. Uran z roztworu został odseparowany od pozostałych radionuklidów na kolumnie jonowymiennej z żywicy Dowex 1×8 (Cl^- , 200—400 mesh). Kolumnę należało wcześniej przygotować, przepuszczając przez nią 15 ml 8 M HCl. Pierwszy etap przygotowania prób wody oraz kolumn jonowowymiennych w ZFJiJZ przedstawia fot. 8.

W drugim etapie przez kolumnę przepuszczano przygotowany roztwór próby, a po nim przepływało ją dwukrotnie — 20 ml 8 M HCl oraz 15 ml 8 M HNO_3 . Frakcję z uranem wypłukiwano z kolumny 25 ml 0,5 M HCl. Źródło α -spektrometryczne otrzymywano metodą współstrącania z fluorkiem neodymu NdF_3 , zgodnie ze schematem zaprezentowanym na rys. 23.

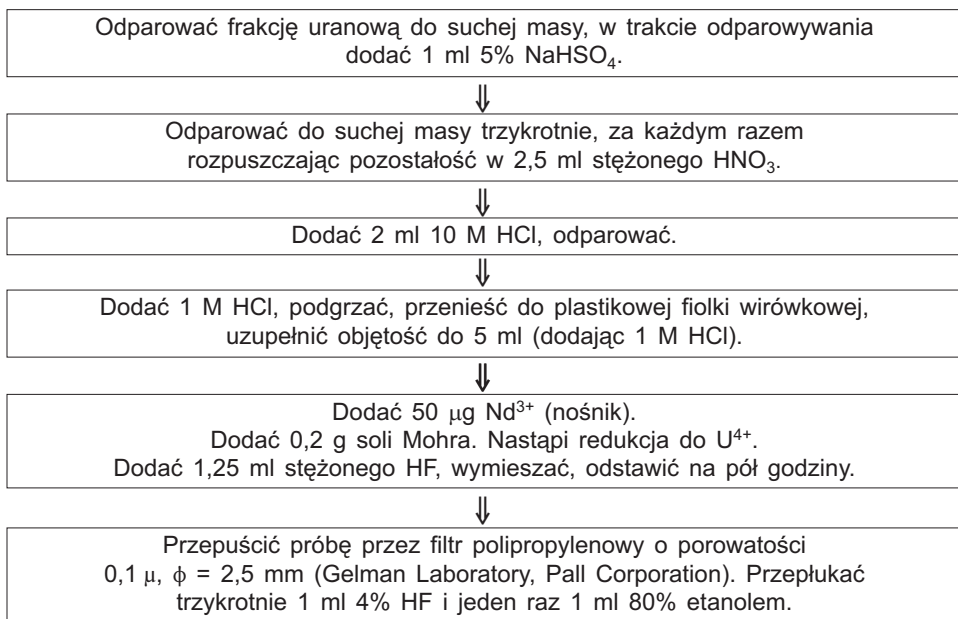
Otrzymane w ten sposób źródła α -spektrometryczne były badane na spektrometrze α typu 7401VR firmy Canberra — Packard z zastosowaniem programu akwizycji danych Genie2000. Kalibracja energetyczna toru spektrometrycznego została przeprowadzona z użyciem komercyjnych źródeł α -spektrometrycznych, np. ^{241}Am ($E_\alpha = 5,4 \text{ MeV}$), zakupionych przez ZFJiJZ oraz źródeł izotopów ura-



Fot. 8. Procedura radiochemicznej separacji uranu:

a — próbki wody o objętości 0,5 l umieszczone na mieszadzie magnetycznym, **b** — kolumny jonowymienne stosowane w ZFJiJZ (drugi etap)

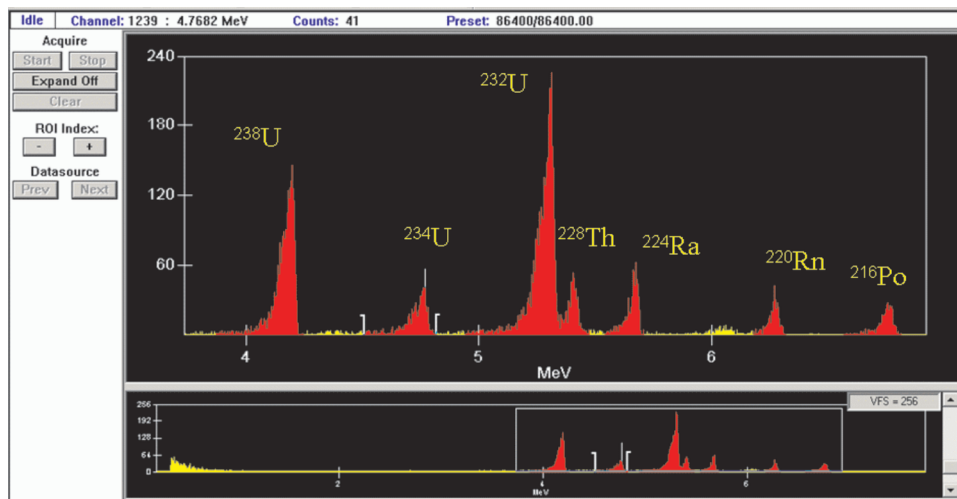
Przygotowanie źródła α -spektrometrycznego



Rys. 23. Schemat przygotowania źródła α -spektrometrycznego

nu wykonanych w ZFJiJZ. Przykładowe widmo promieniowania α otrzymane tą techniką ilustruje rys. 24.

W przypadku niepełnego rozdzielenia linii widmowych analiza widm przeprowadzana była za pomocą programu ALF, opracowanego w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie (Mietelski 1989). Rysunek 24 przedstawia widmo zmierzone po upływie dłuższego czasu od przeprowadzenia preparatyki



Rys. 24. Przykładowe widmo promieniowania α mierzone na spektrometrze α typu 7401VR firmy Canberra — Packard za pomocą programu akwizycji danych Genie2000

Na widmie energetycznym uranu widać częściowe przekrywanie się linii widma uranu ^{232}U z linią toru ^{228}Th

chemicznej. Z prawej strony linii ^{232}U ($E_\alpha = 5,32$ MeV) widać linię pochodzącą od izotopu ^{228}Th ($E_\alpha = 5,44$ MeV) będącego pochodną ^{232}U . Przykład analitycznego rozdzielania linii dokonany z zastosowaniem programu ALF obrazuje rys. 10 (rozd. 4.2). Pozostałe piki są dobrze rozdzielone, zatem proste sumowanie liczby zliczeń w polu pod pikiem wystarczy do przeprowadzenia dalszej analizy widma.

Podczas określania stężenia aktywności α ważne jest prawidłowe wyznaczenie wartości tła promieniowania w poszczególnych obszarach widma. Podwyższone tło może być wywołane dwoma czynnikami: kontaminacją komory pomiarowej i/lub detektora oraz kontaminacją źródła podczas przeprowadzania procedury radiochemicznej, spowodowaną zanieczyszczeniami w użytych odczynnikach oraz zastosowaniem znacznika. Pierwszy przyczynik może być określony przez pomiar widma promieniowania pustej komory pomiarowej. Drugi przyczynik należy wyznaczyć, mierząc widmo tzw. próby ślepej. W przypadku określania stężenia izotopów uranu używany znacznik izotopu ^{232}U ma linie widmowe o energii wyższej niż energie linii oznaczanych izotopów. Zachodzi więc niebezpieczeństwo wpływu niskoenergetycznego „ogona”

linii widmowej ^{232}U , zwłaszcza w obszarze pomiarowym izotopu uranu ^{234}U . Biorąc pod uwagę ten najbardziej niekorzystny przypadek, liczba zliczeń tła promieniowania w obszarze widma ^{234}U wyznaczana była z pomiaru widma próby „ślepej” ze znacznikiem, w ilości standardowo dodawanej w przypadku wszystkich badanych prób (około 15 mBq/l).

Po dodaniu do badanej próby znacznika promieniotwórczego o znanej aktywności, zachowującego się w trakcie preparatyki chemicznej podobnie jak oznaczany izotop, aktywność izotopu w próbce A_p można obliczyć, korzystając z zależności:

$$A_p = A_z \frac{\left(\frac{N}{t}\right)_p}{\left(\frac{N}{t}\right)_z}, \quad (40)$$

gdzie:

A_z — aktywność dodanego znacznika,
 $(N/t)_p$ i $(N/t)_z$ — odpowiednio liczby zarejestrowanych cząstek α na jednostkę czasu po odjęciu tła (pole powierzchni linii widmowej) oznaczanego izotopu i znacznika.

Niepewność pomiarową można wyznaczyć jako pierwiastek sumy kwadratów niepewności pomiarowych poszczególnych składowych.

MDA określone osobno dla obszaru ^{238}U oraz ^{234}U , obliczone według metody Curie (wzór (23), rozdz. 9.2), wynoszą odpowiednio — 0,4 mBq/l i 0,6 mBq/l w przypadku 0,5 l wody i dwóch dni (172 800 s) czasu pomiaru. Liczba zliczeń tła w obszarach ^{238}U i ^{234}U w przypadku tego czasu pomiaru wynosiła odpowiednio 7 i 12.

Dla każdego pomiaru można również wyznaczyć wydajność preparatyki chemicznej, tzw. odzysk η . Jest to stosunek liczby zarejestrowanych cząstek w jednostce czasu N_z/t w linii widmowej znacznika do aktywności znacznika A_z dodanego do analizowanej próby, z uwzględnieniem wydajności pomiarowej ϵ :

$$\eta = \frac{N_z}{t\epsilon A_z}. \quad (41)$$

Odzysk chemiczny η dla wszystkich mierzonych prób zawierał się w granicach 70—90%. Wydajność detekcji ϵ wynosząca 32—34% wyznaczona została z użyciem zarówno komercyjnych źródeł, zakupionych do ZFJiJZ, jak i źródeł wyprodukowanych na miejscu lub w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

Spektrometria mas ICP MS

Oznaczanie stężenia uranu za pomocą spektrometru mas nie wymagało czasochłonnego radiochemicznego przygotowania próby. Analizy zostały wykonane

na spektrometrze masowym Perkin — Elmer Sciex Elan 6000 ICP MS, w Laboratorium Badawczym IAEA w Seibersdorfie pod Wiedniem (por. rozdz. 8.3).

Aby zabezpieczyć się przed ewentualnym efektem matrycy i obniżyć poziom mineralizacji prób, przed przystąpieniem do pomiaru próby zostały rozcieńczone wodą dejonizowaną w stosunku 1 : 10, a następnie zakwaszone kwasem HNO_3 , w celu uzyskania 2% kwasowości. Stopień rozcieńczenia próby został oszacowany wstępnie wcześniej i stanowił kompromis pomiędzy obniżeniem poziomu składników mineralnych rozpuszczonych w próbce przy równoczesnym utrzymaniu poziomu uranu możliwego do pomiaru. Do prób został dodany wewnętrzny standard ^{205}Tl o stężeniu 25 $\mu\text{g/l}$, przygotowany w 2% kwasie HNO_3 . Poziom tła monitorowano przez pomiar masy w obszarze 220 u, zakładając, że jest on identyczny dla wszystkich analizowanych mas atomowych. W tym obszarze nie występują żadne naturalne radionuklidy i interferencje od radionuklidów o innych masach. Standardy naturalnego uranu o stężeniach: 0 $\mu\text{g/l}$, 1 $\mu\text{g/l}$, 5 $\mu\text{g/l}$, 10 $\mu\text{g/l}$ i 50 $\mu\text{g/l}$, użyte do kalibracji systemu przygotowane zostały grawimetrycznie w 2% kwasie HNO_3 , z komercyjnie zakupionego standardu Spex o stężeniu 1000 $\mu\text{g/ml}$. Standard Spex wyprodukowany jest z uranu zubożonego, o różnym od naturalnego stosunku $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, wynoszącym około 0,002.

Zawartość uranu w próbach została określona przy założeniu, że standard wewnętrzny ^{205}Tl o masie 205 u oraz mierzone izotopy uranu o masach 235 u i 238 u są w jednakowym stopniu zaburzone przez możliwe efekty matrycowe, dlatego ^{205}Tl może być zastosowany do korekty takich efektów.

10. Poszukiwanie uproszczonej metody radiochemicznej pomiaru izotopów U i Ra

Ze względu na czasochłonne i dość skomplikowane metody radiochemiczne poszukiwano uproszczonej metody chemicznej, ułatwiającej eksperymentatorowi pomiar izotopów promieniotwórczych w próbach wodnych. Celem było wyśzukanie takiego sposobu przygotowania próby do pomiaru, który nie wymagałby znajomości radiochemii, a także byłby konkurencyjny cenowo oraz łatwo dostępny w polskich laboratoriach badawczych. Idealnym rozwiązaniem byłaby ewentualna możliwość wysyłki do zainteresowanych osób pewnego rodzaju nośnika „wyłapującego” pochodzące od uranu i radu cząstki α , jak w przypadku detektorów plastikowych służących do pomiaru radonu w powietrzu. Taki nośnik mógłby być wysyłany na przykład do producentów butelkowanych wód mineralnych, którzy po jego ekspozycji w próbce wody odsyłałiby go do laboratorium w celu przeprowadzenia pomiaru na spektrometrze α . Można sobie wyobrazić, że spełnienie tych wszystkich warunków jest dość trudne. Opisane w rozdz. 6 różne „szybkie” oraz „proste” techniki radiochemiczne przedstawiane w literaturze zagranicznej najczęściej są bardzo kosztowne, jak np. dyski EMPORE (Durecova 1997) czy membrany jonowymienne (Zaki 2002). Nie nadają się one do ewentualnego rutynowego pomiaru izotopów środowiskowych w laboratorium naukowym, a tym bardziej w laboratorium funkcjonującym np. przy zakładzie górniczym w uzdrowisku górskim. Często też nie są one ani szybkie, ani łatwe. Zdołano jednak wyszukać metodę, polegającą na otrzymaniu w prosty sposób źródła α -spektrometrycznego przeznaczonego do pomiaru w spektrometrze α , nadającą się do badania zarówno izotopów radu, jak i uranu. Polega ona na selektywnej adsorpcji uranu i radu na powierzchni tzw. dysku U/Ra, zachodzącej w odpowiednich warunkach chemicznych. Pomiar izotopów radu za pomocą tego typu dysków opisali J. Eikenberg i in. (2001). Autorka nawiązała współpracę z niemiecką firmą SARAD produkującą takie dyski i w jej ramach wykonano wiele testów laboratoryjnych. Miały one na celu zbadanie, czy dyski można w odpowiednich warunkach zastosować również do pomiaru izotopów uranu. Zostało to przetestowane

w ZFiJZ i omówione w pracy D. D a w c z y ń s k i e g o (2003). Jednak proponowanie tej metody do rutynowych badań wymagałoby wykonania większej serii pomiarów na różnorodnych próbach wód, zwłaszcza wysokozmineralizowanych solankach. Dużym atutem tej metody jest niski koszt dysku — około 2 zł za sztukę (w przypadku zakupu większej partii).

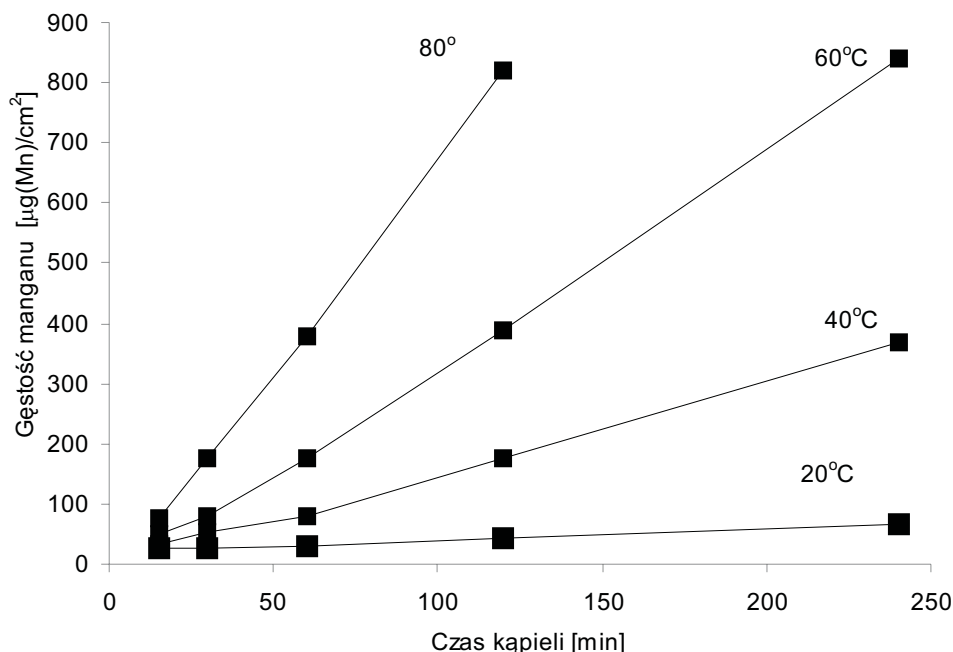
10.1. Zastosowanie dysku U/Ra

Metoda pomiaru z użyciem dysku U/Ra firmy SARAD z Niemiec (S a r a d 2000) służy do oznaczenia stężenia aktywności naturalnych izotopów uranu i radu w wodach pitnych i mineralnych, a także w wodach studziennych, gruntowych i źródłanych. Wyróżnia się ona przede wszystkim bardzo prostą obsługą, niewymagającą dużej znajomości metod analizy chemicznej. Z tego względu jest konkurencyjną metodą w stosunku do tradycyjnych, czasochłonnych metod radiochemicznych. Metoda z użyciem dysku U/Ra sprowadza się do selektywnej adsorpcji uranu i radu na powierzchni tegoż dysku. Adsorpcja (na granicy faz stałej i ciekłej) jest zjawiskiem polegającym na zmianie stężenia substancji na powierzchni ciała stałego. Jest to samorzutny proces egzotermiczny. Adsorpcja zachodząca na powierzchni dysku jest adsorpcją fizyczną, choć nie można wykluczyć, że część osadzających się na nim izotopów promieniotwórczych podlega chemisorpcji. Otrzymany w ten sposób dysk jest bardzo ciekawym źródłem α -spektrometrycznym, którego aktywność można bez problemu wyznaczyć za pomocą stosowanych spektrometrów α . Metoda ta zalecana jest szczególnie w przypadku stężeń aktywności radu od 1 Bq/l do 15 Bq/l (S a r a d 2000). Gdy aktywności oznaczanych izotopów są większe, próbę należy rozcieńczyć. Większy problem stwarzają stężenia aktywności poniżej 1 Bq/l, a te najczęściej spotykane są w środowiskowych próbach wodnych. Podczas wykonywania pomiaru w laboratorium naukowym do każdej próby dodawany jest znacznik izotopowy, dzięki któremu można precyzyjnie określić stężenie aktywności badanych radionuklidów. Wykonywanie źródła α -spektrometrycznego bez znacznika wymaga przeprowadzenia bardzo dokładnych kalibracji stosowanych dysków.

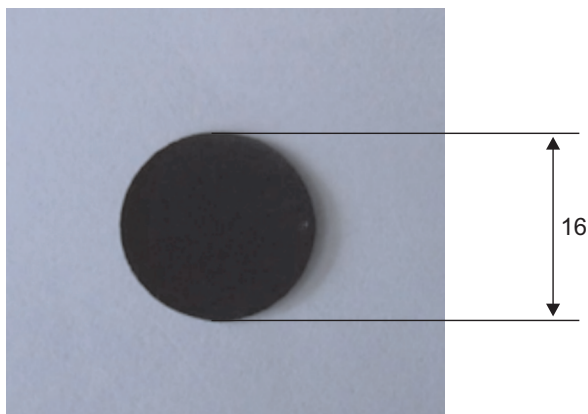
10.2. Budowa dysku U/Ra

Budowa materiału, z którego wycinane są dyski U/Ra, została zaprezentowana przez J. Eikenberga i in. (2001). Płyta z poliamidu o grubości 2 mm zostaje najpierw oczyszczona 1 molowym kwasem azotowym i opłukana wodą destylowaną. Następnie płyta zostaje zanurzona w 2% roztworze KMnO_4 o temperaturze 60°C na czas 2 h. Powoduje to pokrycie się powierzchni poliamidu cienką warstwą MnO_2 , której grubość jest mniejsza niż $1\text{ }\mu\text{m}$. Po wyjęciu płyty z kąpeli zostaje ona opłukana wodą destylowaną i wysuszona w temperaturze pokojowej. Ilość zebranego na poliamidzie manganu zależy od czasu kąpeli i temperatury roztworu KMnO_4 . Ilustruje to rys. 25, na którym grubość warstwy manganu została wyrażona w $\mu\text{g}(\text{Mn})/\text{cm}^2$. Z wykresu wynika, że gęstość manganu wzrasta liniowo z czasem dla zadanej temperatury roztworu. Autorzy nadmieniają, że dla zadanego czasu kąpeli gęstość manganu wzrasta również eksponencjalnie wraz z temperaturą.

W efekcie opisanego procesu poliamidowa płyta pokryta jest cienką warstwą manganu, wynoszącą $180\text{ }\mu\text{g}(\text{Mn})/\text{cm}^2$. Daje to gęstość MnO_2 równą 5 g/cm^3 . Taka gęstość powierzchniowa odpowiada warstwie o grubości około $0,4\text{ }\mu\text{m}$. Zawartość osadu manganu określona została przez rozpuszczenie i ana-



Rys. 25. Zewnętrzna gęstość warstwy manganu na dysku w zależności od czasu trwania kąpeli w roztworze KMnO_4 w przypadku 20°C , 40°C , 60°C , 70°C i 80°C (E i k e n b e r g i in. 2001)



Fot. 9. Dysk U/Ra firmy SARAD
(wymiar podany w milimetrach)

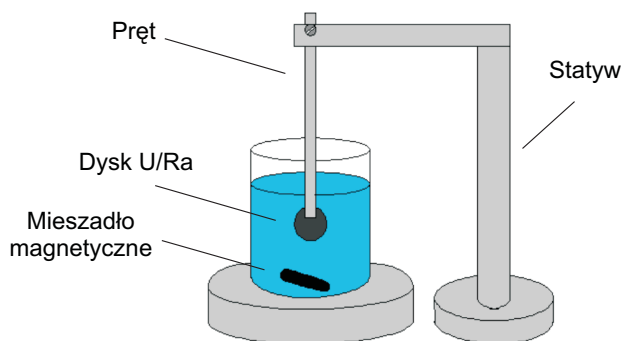
lizę warstwy MnO_2 (Eikenberg i in. 2001). Dyski U/Ra o średnicy 16 mm otrzymuje się, wycinając je z opisanej płyty poliamidowej.

Produkowane są również RADISKi w postaci kwadratów o wymiarach 20 mm × 20 mm. Dla lepszej efektywności adsorpcji radu czasem dyski wzbo-gacane są zmieloną na puder żywicą jonowymienną, która zostaje „wbita” w cienką warstwę MnO_2 . Powierzchnia dysku zostaje następnie starta i wypole-rowana. Uzyskuje się w ten sposób warstwy o grubości około 10 μm (Surbec 2000). Dysk U/Ra firmy SARAD stosowany do badań przedstawiono na fot. 9.

10.3. Otrzymywanie źródła α -spektrometrycznego na dysku U/Ra

Podstawą tej metody jest selektywna adsorpcja uranu i radu z roztworu wodnego na powierzchni pokrytego MnO_2 dysku U/Ra. Zgodnie z instrukcją, cały proces przygotowania próby do analizy jest prosty i nie wymaga dużej znajomości elementów chemii analitycznej. Pierwszym krokiem tego procesu jest przygotowanie próby wody o objętości 100 ml w naczyniu, które wcześniej powinno być dokładnie oczyszczone w kąpeli kwasu solnego. Materiałem, z którego wykonane jest naczynie, może być na przykład szkło lub tworzywo sztuczne o dużej odporności chemicznej. Naczynie musi charakteryzować się tak niskimi właściwościami adsorpcyjnymi, aby rad nie został osadzony na jego ściankach. Wartość pH badanej próby należy dostosować do oznaczanego izotopu. Próby, w których określane jest stężenie ^{226}Ra , muszą mieć odczyn silnie zasadowy, natomiast do oznaczania uranu stosuje się odczyn kwaśny. Aby uzyskać odczyn zasadowy, do próby można dodać NaOH, natomiast by otrzymać odczyn kwaśny — HCl. Temperatura roztworu powinna wynosić około 26°C.

W tak przygotowanej próbie można zanurzyć dysk U/Ra. Nie powinien on dotykać ścianek ani dna naczynia, ponieważ sytuacja taka może doprowadzić do dużego obniżenia wydajności procesu adsorpcji. W tym celu jako uchwyt zaleca się pręt z tworzywa sztucznego, na którym umieszcza się dysk. Materiał, z którego wykonany jest pręt, powinien spełniać te same warunki, co naczynie na próbę. Pręt z dyskiem bez problemu umocowuje się na statywie. Przydatne jest również mieszanie próby podczas analizy. Można w tym celu posłużyć się mieszadłem magnetycznym. Trzeba jednak pamiętać, aby wirujące mieszadło nie uszkodziło powierzchni dysku. Zamocowanie dysku i umieszczenie go w roztworze wodnym obrazuje rys. 26.



Rys. 26. Przykład zamocowania i zanurzenia dysku U/Ra w próbie

Po czasie ekspozycji (zalecany wynosi 5 h) (S a r a d 2000) na powierzchni MnO_2 zostaje zaadsorbowane około 75% radu i około 65% uranu po obu stronach dysku. Wydajność adsorpcji może się wahać w dużym zakresie, w zależności od stężenia obcych kationów powodujących wiązanie się uranu i radu w skomplikowane związki. W próbie mogą również występować kationy konkurujące z uranem i radem w procesie adsorpcji. Po ekspozycji dysk U/Ra należy wyjąć i osuszyć w temperaturze do 40°C lub pozostawić do całkowitego wyschnięcia. Temperatura przekraczająca 40°C mogłaby doprowadzić do desorpcji uranu i radu z dysku. Dodatkowo przed osuszeniem zaleca się opłukanie dysku wodą destylowaną w celu zmniejszenia ryzyka wykształcenia się na jego powierzchni osadów mineralnych (w szczególności związków Ca).

Po całkowitym wyschnięciu dysku otrzymujemy cienkie źródło α -spektrometryczne, gotowe do oznaczenia stężenia aktywności izotopów na nim osadzonych. Pomiar przeprowadza się za pomocą spektrometru α . Zalecany czas pomiaru wynosi około 20 h.

Często badana woda zawiera zarówno izotop uranu ^{234}U , jak i izotop radu ^{226}Ra . Niemożliwe staje się wówczas rozdzielenie linii widmowych tych dwóch izotopów, ponieważ energie emitowanych przez nie cząstek α są praktycznie równe; wynoszą odpowiednio 4,776 MeV oraz 4,67 MeV dla ^{234}U i ^{226}Ra (D e l a c r o i x i in. 2002). W efekcie obie linie nakładają się na siebie i wyznaczo-

na aktywność izotopu uranu może nie być prawdziwa. Przeprowadzenie kalibracji wydajnościowej w zależności od pH roztworu pozwala na oszacowanie wkładu izotopu ^{226}Ra w linię widmową ^{234}U podczas oznaczania stężenia uranu i odwrotnie.

10.4. Kalibracja dysków U/Ra

Zgodnie z założeniami instrukcji opracowanej przez firmę SARAD (Sarad 2000), wydajność zjawiska adsorpcji zależy od pH roztworu, jego temperatury, a także czasu ekspozycji.

Wykonano wiele testów, których celem było znalezienie jak najefektywniejszych warunków przygotowania spektrometrycznego źródła promieniowania α z wykorzystaniem dysku U/Ra. Aby znaleźć te warunki, przeprowadzono kalibrację wydajnościową w zależności od pH roztworu, czasu ekspozycji dysku U/Ra oraz temperatury próby wodnej. Niezbędne stało się również sprawdzenie, czy dysk adsorbuje radioaktywne izotopy po obu stronach z jednakową wydajnością, ponieważ może to mieć duże znaczenie podczas jego wkładania do detektora do pomiaru promieniowania α . Po przeprowadzeniu tych badań i porównaniu, czy ustalone najefektywniejsze kryteria są zgodne z rekomendowanymi przez producenta, metodę tę można zastosować do oznaczenia stężenia aktywności w próbach wód naturalnych. Wszystkie wykonane testy zostały szczegółowo opisane przez D. Dawczyńskiego (2003). Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski.

Kalibracja wydajnościowa w zależności od pH roztworu

Pierwszym testem, jaki przeprowadzono, była kalibracja wydajnościowa w zależności od pH badanego roztworu. Testy prowadzono z użyciem izotopu uranu ^{232}U . Kalibracja polegała na znalezieniu wartości pH, przy której uran jest najwydajniej adsorbowany na powierzchni dysku. Korzystając z faktu, że wskutek przemian jądrowych izotopu ^{232}U otrzymujemy izotop radu ^{224}Ra , wykonano równocześnie kalibrację wydajnościową dla radu.

Izotop uranu ^{232}U , który za względu na to, że został oczyszczony ze swych pochodnych niemal półtora roku wcześniej niż przeprowadzano pomiary (28.09.2001), rozpadł się częściowo najpierw do izotopu toru ^{228}Th , a następnie do izotopu radu ^{224}Ra , będącego źródłem wielu pierwiastków α - i β -promieniotwórczych. Fakt ten jest niekorzystny z uwagi na częściowe pokrywanie się linii widmowych, jednakże może być dodatkowo wykorzystany do równoczesnego przeprowadzenia testów dysku U/Ra za pomocą izotopu ^{224}Ra . Aktywność izotopu ^{224}Ra można obliczyć, korzystając z równań Batemana,

(rozdz. 1.2). Przy opracowywaniu wyników pomiarów należy również uwzględnić bardzo krótki czas połowicznego zaniku izotopu radu ^{224}Ra , równy $T_{1/2} = 3,66$ dnia. W związku z tym otrzymane z pomiarów pole powierzchni linii widmowej tego izotopu ma liczbę zliczeń pomniejszoną o impulsy pochodzące od cząstek α , które emitowane były z jądra w czasie ekspozycji dysku. Dodatkowo jeżeli dysk wyjęty z roztworu po ekspozycji nie został od razu wykorzystany do pomiaru, to trzeba również uwzględnić czas, jaki upłynął pomiędzy wykonaniem tych czynności.

Badania przeprowadzono dla wielu prób wody destylowanej o objętości 100 ml, do których dodano 0,1 g znacznika ^{232}U o znanej aktywności oraz ustalano różne pH, zawarte w przedziale od 3 do 12 jednostek. Temperatura roztworów wynosiła około 26°C .

Poddając dysk U/Ra ekspozycji przez 5 h, który to czas zalecany jest przez firmę SARAD, zauważono, że efektywność procesu adsorpcji ^{232}U na powierzchni dysku jest bardzo mała. Z tego powodu, jak również ze względu na ergonomiczność pracy, ustalono czas ekspozycji równy 24 h.

Rezultaty pomiarów dla ^{232}U oraz ^{224}Ra zestawiono w tabeli 17. Wynika z nich, że odzysk uranu i radu na dysku ulega dużym zmianom wraz ze wzrostem pH. Przy niskich wartościach pH wydajność adsorpcji ^{232}U utrzymuje się mniej więcej na stałym poziomie i jest znacznie większa niż ^{224}Ra . Przy pH równym około 5,5 następuje nagły wzrost odzysku radu prawie do wartości, jaką ma w tym punkcie uran. Natomiast w przypadku wysokich pH, równych około 12, współczynnik odzysku izotopu uranu drastycznie maleje do zera, a radu wzrasta, osiągając maksimum. W przedziale pH od około 6,5 do około 9 jednostek wydajności obu izotopów podlegają względnym fluktuacjom. Przedział ten jest całkowicie nieużyteczny pod względem wydajnościowym.

Tabela 17. Współczynniki odzysku uranu ^{232}U i radu ^{224}Ra w zależności od pH roztworu dla jednej strony dysku U/Ra

pH	Współczynnik odzysku		pH	Współczynnik odzysku	
	$r_f^U \pm \Delta r_f^U [\%]$	$r_f^{Ra} \pm \Delta r_f^{Ra} [\%]$		$r_f^U \pm \Delta r_f^U [\%]$	$r_f^{Ra} \pm \Delta r_f^{Ra} [\%]$
3,0	14,9 \pm 2,4	4,0 \pm 0,4	7,0	3,4 \pm 0,6	12,5 \pm 1,0
4,0	26,4 \pm 2,1	9,5 \pm 0,7	8,0	<1,0	8,7 \pm 0,7
5,0	21,7 \pm 3,5	9,3 \pm 0,7	8,8	2,4 \pm 0,5	21,0 \pm 1,6
5,4	24,1 \pm 3,8	22,6 \pm 1,5	9,8	2,1 \pm 0,4	19,1 \pm 1,3
6,4	5,2 \pm 0,8	14,1 \pm 1,0	12,0	0	25,3 \pm 1,6

Przeprowadzając pomiary przy pH równym 12, można mieć pewność, że na dysku nie zostaną adsorbowane inne izotopy niż rad, natomiast w środowisku kwaśnym, oprócz uranu, występuje również ryzyko adsorpcji radu. W przypadku pomiaru wszystkich izotopów uranu obszar energetyczny dla izotopu ^{234}U

musi być sprawdzony podwójnie. Następnie od otrzymanej wartości aktywności należy odjąć 4-procentowy przyrutek pochodzący od stężenia ^{226}Ra .

Kalibracja wydajnościowa w zależności od czasu ekspozycji

Kalibracja wydajnościowa w zależności od czasu ekspozycji polega na znalezieniu takiego czasu, w którym efektywność adsorpcji izotopu uranu ^{232}U na powierzchni dysku U/Ra jest największa. Korzystając z rozpadu ^{232}U , wykonano dodatkowo kalibrację wydajnościową w zależności od czasu ekspozycji dla ^{224}Ra . Jako najkorzystniejsze dla obu izotopów równocześnie ustalono pH roztworu równe 5. Wyniki tych pomiarów zestawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Współczynniki odzysku uranu ^{232}U i radu ^{224}Ra dla jednej strony dysku U/Ra w roztworze o pH = 5 w zależności od czasu ekspozycji

Czas ekspozycji t_E [h]	Współczynnik odzysku		Czas ekspozycji t_E [h]	Współczynnik odzysku	
	$r_f^U \pm \Delta r_f^U$ [%]	$r_f^{Ra} \pm \Delta r_f^{Ra}$ [%]		$r_f^U \pm \Delta r_f^U$ [%]	$r_f^{Ra} \pm \Delta r_f^{Ra}$ [%]
2	11,9 \pm 1,9	19,0 \pm 1,3	17	34,9 \pm 5,6	19,3 \pm 1,4
5	19,5 \pm 3,1	20,7 \pm 1,5	24	30,7 \pm 4,9	19,3 \pm 1,4
8	23,8 \pm 3,8	20,5 \pm 1,4	50	40,4 \pm 6,5	18,6 \pm 1,6

Z otrzymanych rezultatów pomiarów wynika, że efektywność procesu odzysku ^{232}U wzrasta wraz z czasem ekspozycji dysku U/Ra. Zalecany przez firmę SARAD czas ekspozycji równy 5 h w przypadku odzysku uranu jest całkowicie niekorzystny. Odzysk uranu na dysku wzrasta logarytmicznie z czasem ekspozycji i nawet dla czasu równego 50 h proces ten nie ulega wysyceniu. Jednakże, ze względów ergonomicznych, jako najefektywniejszy czas ekspozycji dysku U/Ra dla ^{232}U wybrano 24 h. Współczynnik odzysku ^{224}Ra osiąga swe maksimum już dla czasu ekspozycji równego 5 h. Czas ten jest zgodny z instrukcją podaną przez firmę SARAD i został wybrany jako najlepszy czas ekspozycji dysku w zasadowym roztworze zawierającym izotop radu.

Kalibracja wydajnościowa w zależności od temperatury roztworu

Temperatura, którą firma SARAD zaleca, by dysk U/Ra był w niej poddany ekspozycji, wynosi 26°C. Należy sprawdzić, czy adsorpcja uranu ^{232}U na powierzchni dysku nie zachodzi efektywniej w wyższych temperaturach. Trzeba jednak pamiętać, że zaadsorbowany izotop może ulec zjawisku odwrotnemu — desorpcji. Niestety, ze względu na brak możliwości aparaturowych badania wykonano tylko dla dwóch temperatur prób po 100 ml roztworów wody destylowanej, przygotowanych w 150 ml naczyniach, w których po dodaniu 0,1 g znacznika ^{232}U o znanej aktywności ustalono pH = 5. Temperatura jednego z roztworów wynosiła 26°C, a drugiego — 45°C. Czas ekspozycji dysków

w roztworach liczył 8 h, ze względu na intensywniejsze parowanie roztworu w 45°C. Dodatkowo wykonano kalibrację dla izotopu ^{224}Ra . Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Współczynniki odzysku uranu ^{232}U i radu ^{224}Ra dla jednej strony dysku U/Ra w roztworze o pH = 5 w zależności od temperatury

Temperatura roztworu T [°C]	Współczynnik odzysku		Temperatura roztworu T [°C]	Współczynnik odzysku	
	$r_f^U \pm \Delta r_f^U$ [%]	$r_f^{Ra} \pm \Delta r_f^{Ra}$ [%]		$r_f^U \pm \Delta r_f^U$ [%]	$r_f^{Ra} \pm \Delta r_f^{Ra}$ [%]
26	22,6 \pm 3,2	20,4 \pm 1,3	45	23,9 \pm 3,8	23,9 \pm 1,6

Zarówno izotop uranu ^{232}U , jak i izotop ^{224}Ra są odzyskiwane w większej ilości w wyższej temperaturze, równej $t = 45^\circ\text{C}$. W przypadku uranu różnica pomiędzy współczynnikami odzysku dla $t = 26^\circ\text{C}$ i $t = 45^\circ\text{C}$ jest niewielka i mieści się w granicach niepewności pomiarowej. Jednakże ze względu na to, że intensywność parowania wody wzrasta z temperaturą oraz z uwagi na możliwość wystąpienia w takich warunkach zjawiska desorpcji bardziej korzystna jest temperatura $t = 26^\circ\text{C}$, zalecana również przez firmę SARAD.

Z ekspozycji dysku U/Ra w roztworze zawierającym izotopy uranu lub radu otrzymuje się cienkie źródło α -spektrometryczne, które zawiera informację o stężeniu aktywności tych radionuklidów w badanej próbce. Wykonując pomiar aktywności takiego źródła spektrometrem α , nie powinno mieć znaczenia, którą stroną zostanie ono umieszczone pod detektorem. Wynika z tego, że adsorpcja uranu i radu po obu stronach dysku U/Ra powinna zachodzić z jednakową wydajnością, tzn. jednorodnie. Jednorodność kilku losowo wybranych dysków została sprawdzona dla próby poddanej 24-godzinnej ekspozycji w temperaturze 26°C . Współczynnik odzysku dla obu stron dysku był w granicach niepewności pomiarowych identyczny.

10.5. Test metody

Wodami naturalnymi, w których oznaczano aktywność izotopów uranu i radu za pomocą dysków U/Ra, były wody przebadane uprzednio w ZFJiJZ z zastosowaniem standardowych procedur radiochemicznych:

- 1) woda mineralna z ujęcia J-150 w Jeleniowie,
- 2) woda mineralna z ujęcia B-3 w Dusznikach-Zdroju,
- 3) materiał referencyjny IAEA-381 (IAEA 2003),
- 4) woda wysokozmineralizowana Zuber III z Krynicy-Zdroju,
- 5) woda mineralna 4P ze Świeradowa-Zdroju,

Tabela 20. Stężenia aktywności izotopów uranu ^{238}U i ^{234}U oraz ^{226}Ra w wodach naturalnych otrzymane za pomocą dysku U/Ra i metodą radiochemiczną w ZFJiJZ

Próba	Metoda dysku U/Ra firmy SARAD			Metoda radiochemiczna		
	^{238}U [Bq/l]	^{234}U [Bq/l]	^{226}Ra [Bq/l]	^{238}U [Bq/l]	^{234}U [Bq/l]	^{226}Ra [Bq/l]
J-150	0,04 ±0,01	0,20 ±0,07	0,45 ±0,04	0,041 ±0,001	0,205 ±0,005	0,55 ±0,03
B-3	0,07 ±0,02	0,25 ±0,03	0,75 ±0,07	0,077 ±0,003	0,241 ±0,007	0,81 ±0,03
IAEA-381	0,04 ±0,01	0,07 ±0,02	<0,01	0,044 ±0,001	0,051 ±0,002	<0,01
Zuber III	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,013 ±0,002	0,019 ±0,001	0,49 ±0,14
4P	0,14 ±0,01	0,45 ±0,04	0,05 ±0,02	0,133 ±0,010	0,39 ±0,028	0,06 ±0,01
MCS-5	0,020 ±0,005	0,020 ±0,005	0,03 ±0,02	0,019 ±0,002	0,021 ±0,002	0,04 ±0,01
Nr 4	0,020 ±0,005	0,040 ±0,005	0,85 ±0,1	0,013 ±0,001	0,05 ±0,004	0,9 ±0,2
P1	0,020 ±0,005	0,10 ±0,01	0,75 ±0,3	0,022 ±0,002	0,093 ±0,007	0,69 ±0,18

6) woda mineralna MCS-5 ze Świeradowa-Zdroju,

7) woda mineralna nr 4 z Czerniawy-Zdroju,

8) woda mineralna P1 z Czerniawy-Zdroju.

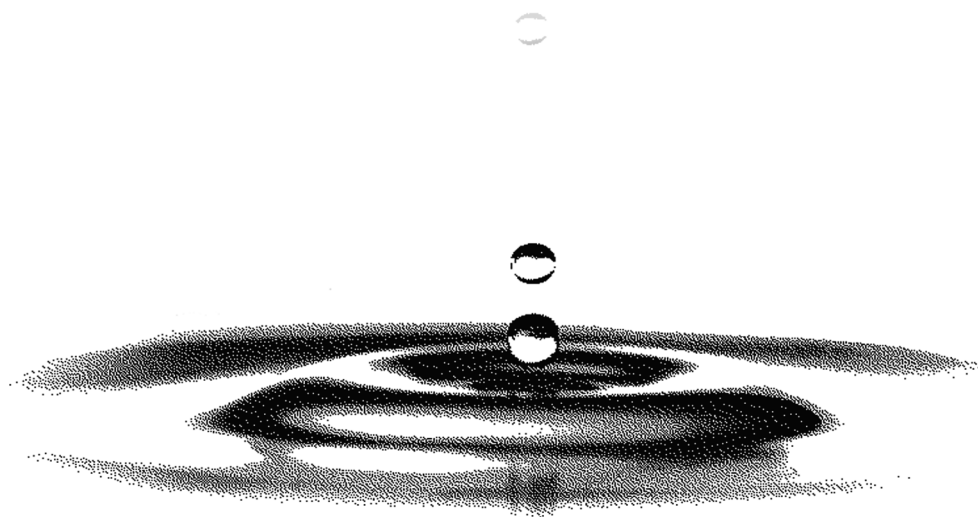
Próby zostały tak dobrane, by wykazywały różnorodny skład pierwiastków promieniotwórczych i różną mineralizację. Wśród nich znalazła się więc słona woda morska, niezawierająca izotopu ^{226}Ra (IAEA 2003), bardzo wysokozmineralizowana woda Zuber III (około 30 g/l) oraz kilka wód źródłanych o różnych zawartościach uranu i radu (tabela 20). Ekspozycja prób na oznaczanie izotopów uranu przeprowadzona była w czasie równym 24 h, w temperaturze próbek 26°C i $\text{pH} = 3$ oraz po dodaniu znacznika izotopowego ^{232}U o znanej aktywności. Ekspozycja prób na oznaczanie radu ^{226}Ra prowadzona była w czasie równym 5 h, w temperaturze próbek 26°C i $\text{pH} = 12$.

Stężenia aktywności naturalnych izotopów uranu ^{238}U i ^{234}U oraz ^{226}Ra , jakie uzyskano za pomocą dysku U/Ra, porównane zostały z aktywnościami otrzymanymi metodą radiochemiczną w laboratorium ZFJiJZ (tabela 20).

Stężenia aktywności wyznaczone za pomocą dysku U/Ra są zgodne w granicach niepewności pomiarowej z wielkościami otrzymanymi metodą radiochemiczną, jednak obarczone nieco wyższymi niepewnościami pomiarowymi. W przypadku wody IAEA-381, która jest słoną wodą morską, otrzymano bardzo słabe źródło promieniowania α . Niepewność pomiarowa oznaczenia izotopu ^{234}U w tej wodzie wynosi około 30%. Stężenie izotopu ^{226}Ra uzyskane za pomocą obu metod wynosiło poniżej MDA. Największy przyczynek do niepewności pomiarowej wnosi niepewność statystyczna, a jej wielkość uwarunkowana jest wielkością adsorpcji na dysku U/Ra. Wyznaczony współczynnik odzysku wynoszący w obu przypadkach około 20% jest dla niskoaktywnych wód bardzo niewielki. Powoduje to otrzymanie bardzo słabych źródeł α -spektrometrycznych,

a co za tym idzie — długich czasów koniecznych do ich pomiaru i sporych błędów statystycznych. Metoda dysków U/Ra jest jednak z punktu widzenia stopnia trudności i czasu niezwykle atrakcyjna. Obecnie wymagałaby przeprowadzenia testów na dużej ilości różnorodnych wód podziemnych. Nie pociągałoby to za sobą dużych kosztów, natomiast w przyszłości mogłoby znacznie ułatwić pracę naukową i dydaktyczną.

Badania prowadzone w latach 1998–2007



11. Teren objęty badaniami własnymi

11.1. Klasyfikacja wód podziemnych

Wodą podziemną i jej pochodzeniem interesowano się już w starożytności. W V—IV w. p.n.e. grecki filozof Platon, a później Arystoteles wyrażali pogląd, że woda podziemna tworzy się z wody morskiej, która przenika w głąb ziemi, tracąc po drodze sól, lub w wyniku zagęszczania się chłodnego powietrza w górach (M a r c h a c z 1960). Obecnie wiemy, że woda podziemna pochodzi głównie z opadów atmosferycznych przesiąkających przez ziemię w procesie infiltracji (R a d l i c z - R ü h l o w a, S z u s t e r 1997). Takie wody infiltracyjne zatrzymują się na pewnej głębokości na podłożu nieprzepuszczalnym, powyżej którego skały są nasycone wodą, tworząc w ten sposób warstwę wodonośną. Z uwagi na pochodzenie wyróżnia się jeszcze cztery inne rodzaje wód: kondensacyjne, juwenilne, reliktowe i metamorficzne. Wody kondensacyjne tworzą się na obszarach o suchym klimacie, w wyniku kondensacji pary wodnej. Wody juwenilne powstają przez skraplanie par zawartych w magmie w czasie procesu jej ostygnięcia. Wody reliktowe pochodzą ze zbiorników morskich z dawnych epok geologicznych i są całkowicie odizolowane od czynników zewnętrznych. Wody metamorficzne natomiast uwalniane są z metamorfizowanych minerałów uwodnionych w czasie ich przeobrażeń (M i z e r s k i 2002a). Pochodzenie wód podziemnych jest więc bardzo różne, jednak ogromną przewagę w przypowierzchniowej warstwie litosfery mają wody infiltracyjne (R a d l i c z - R ü h l o w a, S z u s t e r 1997). Ze względu na warunki występowania wody podziemne można podzielić na: przypowierzchniowe (podskórne), gruntowe, wgłębne i głębinowe.

Woda w przyrodzie nigdy nie jest czysta, zawiera bowiem mniej lub więcej różnych substancji charakteryzujących jej jakość. Mogą to być wszelkie rozpuszczone lub nierozpuszczalne substancje mineralne, gazowe i organiczne. Skład wody podziemnej zależy przede wszystkim od rodzaju i właściwości skał,

przez które ona przepływa i przez które infiltruje. Zawartość tych składników bywa różna, a ich stosunki ilościowe mogą zmieniać się w czasie. Zawartość rozpuszczonych w wodzie składników stałych nazywa się mineralizacją ogólną. Mineralizacja w różnych zbiornikach wody podziemnej jest inna, może wahać się w szerokich granicach od kilku miligramów do kilku lub więcej gramów na litr wody. Powszechnie występujące wody to wody zwykłe, w których zawartość składników stałych jest znikoma.

Proces mineralizacji wody jest zjawiskiem złożonym, zależnym od rodzaju skał zbiornikowych oraz niektórych zmiennych czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie i stężenie jonu wodorowego (pH) w wodzie. Temperatura i ciśnienie wywierają wpływ na ilość gazów rozpuszczonych w wodzie podziemnej. Obecność gazów wpływa natomiast na przebieg chemicznego oddziaływania wody na otaczające skały.

Ze względu na mineralizację ogólną, określoną na podstawie zawartości suchej pozostałości w miligramach na litr wody, wody podziemne dzielimy na (M a r c h a c z 1960):

- 1) słodkie — z zawartością suchej pozostałości od 0 do 1 g/l wody;
- 2) zmineralizowane — z zawartością suchej pozostałości powyżej 1 g/l wody,
 - a) od 1 g/l do 3 g/l — słabozmineralizowane,
 - b) od 3 g/l do 10 g/l — średniozmineralizowane,
 - c) powyżej 10 g/l — silniezmineralizowane.

Poza tym prostym podziałem, w literaturze spotkać można kilkanaście innych klasyfikacji wód podziemnych. Jedną z częściej stosowanych jest podział wód podziemnych na cztery klasy wg Z. P a z d r o (1983):

- 1) wody ultrasłodkie — mineralizacja $M < 0,1$ g/l,
- 2) wody słodkie — $0,1 \text{ g/l} < M < 0,5 \text{ g/l}$,
- 3) wody akratepogowe — $0,5 \text{ g/l} < M < 1,0 \text{ g/l}$,
- 4) wody mineralne — $> 1 \text{ g/l}$.

Wody silniezmineralizowane, o mineralizacji powyżej 35 g/l, nazywane są solankami.

Naturalny, samoczynny i skoncentrowany wypływ wody podziemnej na powierzchnię ziemi lub dno zbiornika wodnego nazywamy źródłem (M i z e r s k i 2002b). Wypływ ten następuje pod wpływem siły ciężkości i ciśnienia hydrostatycznego; może też być spowodowany ciśnieniem gazów (szczawy) lub pary wodnej (gejzery). Źródła wody zawierającej więcej niż 1 g/l rozpuszczonych składników mineralnych nazywane są źródłami mineralnymi. Biorąc pod uwagę dominujące aniony, wody mineralne dzieli się na: wodorowęglanowe, siarczanowe i chlorkowe, a oprócz tego różnicuje się je według udziału głównych kationów: Ca, Mg, Na. Jeżeli mineralizacja wody nie przekracza 1 g/l, to wody takie nazywane są słodkimi lub normalnymi. Wody mineralne lub słodkie o dodatnim działaniu na organizm ludzki to wody lecznicze. Pod pojęciem

„woda lecznicza” rozumiemy „wodę mineralną i/lub swoistą charakteryzującą się stałością cech fizycznych i chemicznych (w granicach dopuszczalnych wahań), niebudzącą zastrzeżeń pod względem sanitarnym i uznaną za leczniczą przez Radę Ministrów” (Rozporządzenie Rady Ministrów 2006). Właściwości lecznicze wód wiążą się z określoną zawartością w nich pewnych składników chemicznych i ich działaniem fizykochemicznym. Minimalne stężenie tych składników w wodach oraz minimalna wartość właściwości fizycznych działających leczniczo zwane są współczynnikiem farmakodynamicznym. Klasyfikację wód leczniczych ze względu na współczynnik farmakodynamiczny przedstawia tabela 21. Temperatura wody jest również zaliczana do składników swoistych. Należy podkreślić, że jest pewna górna granica stężenia wymienionych składników, powyżej której wody mogą działać na organizm ludzki szkodliwie (Radlić - Rühlowa, Szuster 1997), jednak nigdzie nie jest ona oficjalnie zdefiniowana.

Tabela 21. Klasyfikacja wód leczniczych (Rozporządzenie MZ 2006)

Nazwa wody leczniczej	Współczynnik farmakodynamiczny [na litr wody]
Woda żelazista	10 mg jonów żelaza (Fe^{2+})
Woda fluorkowa	1,5 mg jonów fluorkowych (F^-)
Woda bromkowa	5 mg jonów bromkowych (Br^-)
Woda jodkowa	1 mg jonów jodkowych (I^-)
Woda siarczkowa	1 g siarki redukującej jod (H_2S , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-})
Woda kwasowęglowa	250—999 mg wolnego gazu CO_2
Woda borowa	5 mg HBO_2 lub 5 mg kwasu metaboranowego
Woda krzemowa	100 mg kwasu metakrzemowego (H_2SiO_3)
Woda szczawa	1000 mg wolnego gazu CO_2
Woda radoczylna	2 nCi radoczynności (74 Bq)
Woda termalna	20°C przy wypływie ze źródła

Większość wód wymienionych w tabeli 21 jest stosowana w uzdrowiskach jako wody pitne lub do kąpieli. Odgrywają one rolę czynnika sprzyjającego regeneracji organizmu po długotrwałym leczeniu lub pomagającego w kuracji zdrowotnej. Większość źródeł leczniczych i mineralnych występuje w południowej Polsce, głównie na terenie Sudetów oraz Karpat.

Najczęściej spotykane wody podziemne to wody chlorkowe (rys. 27) zawierające aniony chloru Cl^- wraz z kationami: sodu Na^+ (woda chlorkowo-sodowa), wapnia Ca^{2+} (chlorkowo-wapniowa) czy magnezu Mg^{2+} (chlorkowo-magnezowa). Drugą zasadniczą grupę stanowią wody siarczanowe z grupą SO_4^{2-} (Marcha 1960).

Na niektórych obszarach Polski w podłożu występują niewielkie ilości uranu. Mowa tu m.in. o Sudetach i bloku przedsudeckim oraz Karpatach. Obecność uranu wskazuje na występowanie pierwiastków pochodnych wchodzących

w skład szeregu uranowego. Do najgroźniejszych z nich można zaliczyć α -promieniotwórczy długożyciowy izotop radu ^{226}Ra . Pierwiastek ten w sprzyjających warunkach przedostaje się do wód podziemnych. Powstawaniu wód o stosunkowo dużych zawartościach radu towarzyszy: wysoka mineralizacja wody, utrudniona wymiana wód, podwyższona zawartość jonów baru lub wapnia (Dowgiałło i in. 1969). Wody te są eksploatowane, a w niektórych przypadkach — butelkowane. Wody z terenów południowej Polski wybrano do badań prowadzonych w latach 1998—2007. Ich celem był pomiar zawartości izotopów promieniotwórczych oraz oszacowanie rocznych i długoterminowych dawek efektywnych, jakie otrzymują mieszkańcy i turyści spożywający te wody.



Rys. 27. Jednostki hydrogeologiczne obszaru sudeckiego — podział regionalny (Malinowski 1991):

1 — subregion izersko-karkonoski, 2 — subregion północnokaczawski, 3 — subregion sowiogórski, 4 — subregion bystrzycko-orlicki, 5 — subregion śnieżnicko-złotostocki, 6 — subregion jesionicki, 7 — subregion północnosudecki, 8 — subregion śródsudecki

11.2. Wody podziemne Sudetów

Sudety zajmują obszar od Bramy Morawskiej do Doliny Łaby, należąc zarazem do większej jednostki klasyfikacyjnej, jaką stanowi Masyw Czeski (ciąg gór będący dużą strukturą geologiczną centralnej Europy, rozciągającą się na obszarze Czech oraz państw sąsiednich — Austrii i Niemiec). Historia geologiczna Sudetów sięga prekambriu, zatem liczy ponad 600 mln lat, ich budowa geologiczna jest więc bardzo zróżnicowana. Ze względu na swą strukturę nazywana jest mozaikową. W Sudetach znaleźć można cenne bogactwa naturalne: kamienie szlachetne i półszlachetne, rudy i złoża metali, a w zabytkowych uzdrowiskach dostępne dla ogółu ludności są lecznicze wody mineralne.

Sudety dzielą się na Wschodnie, Środkowe i Zachodnie. Cokół obszaru sudeckiego zbudowany jest ze skał krystalicznych, a w jego obrębie występują dwie nieregularne struktury depresyjne — północnosudecka i śródsudecka. Struktury te są zarazem subregionami hydrogeologicznymi i mają charakter basenów, rozdzielających krystalinik sudecki na kilka odrębnych jednostek (rys. 27). W obszarze sudeckim, oprócz subregionów depresyjnych (subregiony 7 i 8), można wyróżnić sześć subregionów znajdujących się na cokole krystalicznym, tzw. wychodnie cokołu krystalicznego (na rys. 27 oznaczone cyframi od 1 do 6).

Obszar Sudetów pod względem hydrogeologicznym należy traktować jako system powiązanych hydraulicznie wodonośców szczelinowych. W subregionach północnosudeckim i śródsudeckim można wydzielić pewne rejony zasobniejsze w wody podziemne, tzw. poziomy wodonośne. Brak ich na pozostałym obszarze (cokole krystalicznym). Cechą wspólną dla całego obszaru sudeckiego jest występowanie przypowierzchniowego poziomu, zwanego rumoszem zwierzelinowym. Poziom ten funkcjonuje okresowo (czas opadów i roztopów, a także okres bezpośrednio po nich) i zasila w wodę wodonośce szczelinowe (Maliński 1991).

Wodonośce szczelinowe krystaliniku sudeckiego są utworami słabo przepuszczalnymi, ze strefami lokalnie średnioprzepuszczalnymi i dobrze przepuszczalnymi. Eksploatacja i wydajność wód podziemnych tego regionu zależą od budowy tektonicznej obszaru. Przykładem może być samowypływ w okolicach Łądko-Zdroju o wydajności 120 m³/h, przy depresji 9 m, gdy z innego otworu z sąsiedztwa uzyskano tylko 16 m³/h, przy depresji 15 m (Maliński 1991). Wskazuje to na występowanie obszarów o intensywniejszej cyrkulacji wód, spowodowanej udroźnieniem tektonicznym. Ze względu na nieznaczną przepuszczalność skał krążenie wód na terenie Sudetów jest przeważnie szczelinowe. Na tym terenie spotyka się źródła rumoszowo-szczelinowe i szczelinowe.

Na obszarze Sudetów wyróżniamy trzy główne rodzaje wód mineralnych: cieplice (wody termalne), szczawy oraz wody siarczkowe i radonowe, a także mieszaniny tych wód (rys. 28). Zgrupowane są one w trzech obszarach: wałbrzyskim, jeleniogórskim i kłodzkim. Większość źródeł obszaru wałbrzyskiego (Stary Zdrój i okolice Wałbrzycha) zanikła w ubiegłym wieku, w związku z rozwojem kopalń węgla kamiennego, a niektóre utraciły cechy wód mineralnych (Sokołowski 1990). W tym regionie badaniami własnymi zostały objęte źródła w Szczawnie-Zdroju i Jedlinie-Zdroju. Reprezentują one typ szczaw wodorowęglanowo-wapniowo-sodowych lub magnezowych.

Źródła wód podziemnych okręgu jeleniogórskiego reprezentowane są przez szczawy Świeradowa-Zdroju i Czerniawy-Zdroju oraz wody termalne Cieplic-Zdroju. W Świeradowie-Zdroju występują dwa typy wód podziemnych:

- szczawy wodorowęglanowe, wapniowe, magnezowe i żelaziste, niektóre radonowe, o średniej temperaturze wynoszącej 10°C,
- wody radonowe: najczęściej niskoradonowe i radonowe (wg klasyfikacji z rozdz. 13.3).

W Czerniawie-Zdroju występują szczawy wodorowęglanowe, wapniowo-magnezowe, słabo radonowe, silnie żelaziste, fluorkowe, o temperaturze 10°C. Ze względu na radoczynność wody rejonu jeleniogórskiego można podzielić na wody płytkie o dużej zawartości radonu (460—2900 Bq/l) i bardzo małej mineralizacji (0,05—0,1 g/l) oraz wody głębsze o mniejszej zawartości radonu (240—1200 Bq/l) i mineralizacji od 0,3 g/l (Ciężkowski 1990). Wody te mieszają się ze szczawami, tworząc charakterystyczne dla tego regionu szczawy radonowe (Przylibski 1998).

W regionie Kotliny Kłodzkiej wody zmineralizowane to:

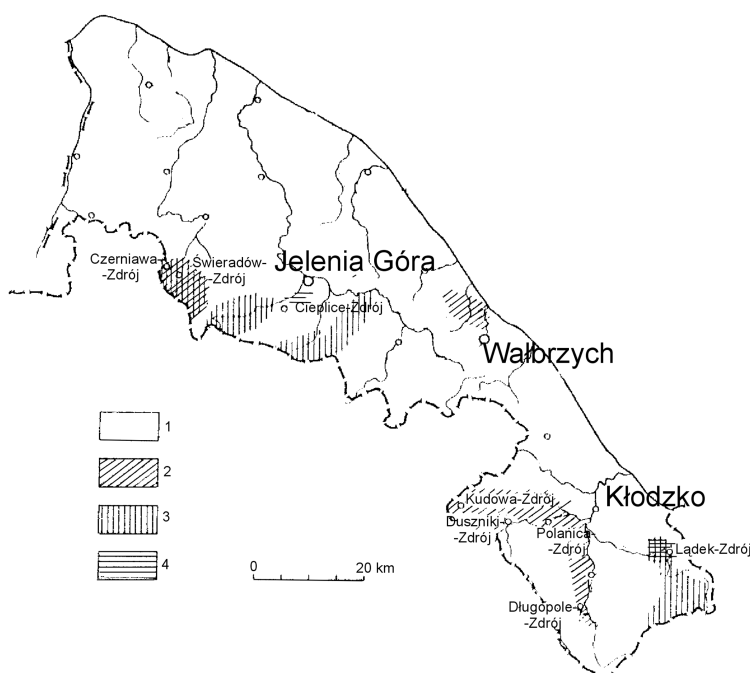
- szczawy wodorowęglanowe, wapniowe, sodowe, magnezowe,
- wody termalne,
- wody radonowe.

Woda o specyficznej mineralizacji występuje w tym regionie w kilkunastu miejscach, spośród których czternaście złóż, zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów (2006), uznano za lecznicze. Są to złoża w: Cieplicach Śląskich-Zdroju, Czerniawie-Zdroju, Długopolu-Zdroju, Dusznikach-Zdroju, Gorzanie, Jedlinie-Zdroju, Jeleniowie, Kudowie-Zdroju, Łądku-Zdroju, Polanicy-Zdroju, Przerzecznym-Zdroju, Szczawninie, Szczawnie-Zdroju i Świeradowie-Zdroju (wg kolejności w Rozporządzeniu Rady Ministrów 2006). Okresowo za lecznicze wody radonowe uznane były również wody w Bobrownikach Starych (1963—1969) oraz w Gorzanie (1969—1979). Poza Łądkiem-Zdrojem, są to głównie lecznicze szczawy typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ lub $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Mg}$, często również radonowe. W Łądku-Zdroju występuje woda termalna radonowa o temperaturze od 19°C do 29°C, zawierająca radon w ilości do około 1500 Bq/l, a na większych głębokościach — do około 100 Bq/l. Charakteryzuje się ona

dość małą mineralizacją (około 0,2 g/l) i obecnością, oprócz radonu, takich składników, jak F^- i H_2S .

Składniki zawarte w wodach podziemnych Sudetów odpowiadają geologicznej budowie górotworu. Dodatkowym czynnikiem mającym wpływ na charakter tych wód są procesy powulkaniczne, które dostarczają dużych ilości dwutlenku węgla i mają wpływ na podwyższoną temperaturę niektórych źródeł (wody termalne Łądko-Zdroju) (S o k o ł o w s k i 1990). W Przerzeczynie-Zdroju występują wody siarczkowe, radonowe. Miejscowość ta leży poza rejonem Sudetów, lecz występujące tam wody tworzą się w obrębie krystaliniku sudeckiego (C i ę ż k o w s k i 2000).

Cechą wspólną wód podziemnych Sudetów, wyróżniającą je spośród innych wód, jest mała mineralizacja — poniżej 1 g/l (rys. 28).



Rys. 28. Chemizm wód Sudetów (M a l i n o w s k i 1991):

1 — obszar występowania wód o ogólnej mineralizacji do 1 g/l, 2 — szczyawy (1 g CO_2/l), 3 — wody radonowe (74 Bq/l), 4 — wody termalne

Pojawienie się wód radonowych jest związane z obecnością związków uranu w szczelinach skalnych, a przede wszystkim izotopu radu ^{226}Ra . Zawartość radu w skałach w Łądku-Zdroju i Świeradowie-Zdroju wynosi poniżej 50 Bq/kg, czyli nie przekracza maksymalnej średniej wartości koncentracji tego pierwiastka w skałach skorupy ziemskiej (50 Bq/kg) (P o l a ń s k i 1988). Duże koncentracje radonu na tych terenach są wynikiem znacznego stopnia spękania

środowiska skalnego. Nawet średnie zawartości uranu i radu w skale mogą w sprzyjających warunkach, pod wpływem wielu czynników, powodować podwyższone stężenia radonu w wodzie podziemnej. Jednym z takich czynników jest współczynnik emanacji skały, którego wielkość wynika ze stopnia spękania i zwietrzenia materiału skalnego. Współczynnik emanacji skał określa procentowo stosunek ilości radonu wydzielanego przez skałę na zewnątrz do ilości radonu tworzącego się z obecnego w skale radu. W przypadku terenów sudeckich wynosi on 20—40% (Przylibski 2005), lecz zwiększa się wraz ze wzrostem szczelinowatości wietrzeniowej. Strefa ta sięga do głębokości wpływu zmian termicznych spowodowanych czynnikami zewnętrznymi, tzn. 20—30 m. Pozostałe czynniki wywierające wpływ na zmiany stężenia ^{222}Rn w wodzie podziemnej to wartość stężenia macierzystego ^{226}Ra w tych wodach oraz zmiany objętości i prędkości przepływu oraz mieszanie się różnych składowych wód podziemnych w systemie krążenia (Przylibski 2005).

Wody zakwalifikowane jako wody lecznicze radonowe dawniej poddawane były rutynowej kontroli stężenia radonu ^{222}Rn . Badania te wykonywano w Laboratorium Balneoprojekt w Szczawnie-Zdroju. Do pomiaru służyła radziecka komora jonizacyjna (SG-11M) (Przylibski 1998). Wyniki badań, przechowywane jedynie w dokumentacjach uzdrowiskowych, zostały udostępnione do celów naukowych (Przylibski 2005). Dokumentacje uzdrowiskowe nie zawierały informacji o stężeniach izotopów uranu i radu ani też innych pierwiastków promieniotwórczych.

11.3. Wody podziemne Karpat

Polska część Karpat jest fragmentem wielkiego łańcucha górskiego, ciągnącego się w Europie Środkowej łukiem o długości około 1300 km pomiędzy granicą austriacko-słowacką a pograniczem rumuńsko-serbskim. W Polsce Karpaty stanowią najdalej na południe wysuniętą część kraju. W polskim łańcuchu karpackim wyróżnia się pasmo starsze, zwane Karpatami Wewnętrznymi, oraz młodsze Karpaty Zewnętrzne (Fliszowe). Do Karpat Wewnętrznych należą Tatry i Podhale, a do Karpat Zewnętrznych — Beskidy i Pogórze Karpackie. Na granicy Karpat Wewnętrznych i Zewnętrznych usytuowany jest Pieniński Pas Skałkowy.

Wody podziemne Karpat występują w skałach litych w Tatrach, Pieninach i Karpatach Zewnętrznych oraz w luźnych skałach osadowych w dolinach i kotlinach śródgórskich. Największą powierzchnię zajmują Karpaty Zewnętrzne (Fliszowe). Flisz jest formacją skalną, w której mogą przeważać kompleksy piaskowcowe lub łupki. Krążenie wód w tym regionie jest szczelinowe,

a największą wodonośnością odznaczają się szczeliny do głębokości 40 m, natomiast poniżej tego poziomu rozwartość szczelin jest za mała do przewodzenia wód (W a r s z y ń s k a 1995).

Wody mineralne występują we wszystkich jednostkach tektonicznych Karpat, z wyjątkiem Tatr, i są reprezentowane przez cztery ich typy: solanki, szczawy, wody siarkowodorowe i termalne. W utworach krystalicznych Tatr występują wody ultrastłdkie o bardzo małej mineralizacji, do 100 mg/l (W a r s z y ń s k a 1995). Wodami powszechnie występującymi na terenie Karpat Zewnętrznych są solanki. Należą one do typu chlorkowo-sodowego (Cl-Na) i chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowego (Cl-HCO₃-Na). Solanki zawierają składniki swoiste: jod, żelazo i fluor. Ze względu na brak w skałach Karpat Zewnętrznych łatwo rozpuszczalnych jonów chloru i sodu zawartych w tych wodach uważa się je za reliktowe (W a r s z y ń s k a 1995). Poza nimi na tym obszarze występują także szczawy. Dwutlenek węgla zawarty w tych wodach, jak w przypadku wód sudeckich, jest pochodzenia juwenilnego (D o w g i a ł ł o i in. 1969). Zróznicowanie składu jonowego i wielkości mineralizacji szczaw umożliwia wydzielenie centralnej i przejściowej strefy ich występowania. Szczawy strefy przejściowej cechuje duża mineralizacja do 10 g/l oraz zawartość CO₂ do 2,5 g/l. Są to wody typu HCO₃-Cl-Na, reliktowe (Cl-Na), rozcieńczone wodami atmosferycznymi. Natomiast szczawy strefy centralnej, do których należą wody Krynicy i Muszyny, charakteryzuje mniejsza mineralizacja — do 7 g/l, oraz większa zawartość CO₂ — do 3 g/l. Są one najczęściej reprezentowane przez wody typu HCO₃-Ca oraz HCO₃-Ca-Mg i są wodami infiltracyjnymi pochodzenia atmosferycznego (W a r s z y ń s k a 1995).

Wodom mineralnym zawdzięczają swe powstanie m.in. uzdrowiska: Krynica-Zdrój, Muszyna, Złockie, Żegiestów, Piwniczna. Źródła mineralne występują również w wielu miejscowościach niebędących uzdrowiskami, jak: Tylicz, Szczawnica, Muszynka, Powroźnik, Wojkowa. Wody mineralne Krynicy-Zdroju i innych uzdrowisk znane były od wieków jako samowypływy (M i c h a ł a k 1997). Dzięki późniejszym wierceniom na głębokościach od 200 m do 900 m uzyskano również ujęcia bardzo obfite w wodę.

Najbardziej znanym uzdrowiskiem Karpat jest Krynica-Zdrój, położona w dolinie Krynicyzanki i jej dopływów oraz na przylegających stokach górskich, na wysokości 560—710 m n.p.m. Na jej terenie eksploatuje się wodę leczniczą ze źródeł i odwiertów. Cechą charakterystyczną występowania poszczególnych typów wód leczniczych w Krynicy jest ich pionowa strefowość. Wyróżnia się tu strefę źródeł, strefę eksploatowaną przez odwierty oraz strefę, w której występuje odmienny typ wód, znanych pod nazwą „Zuber”. Te ostatnie charakteryzują się wysoką mineralizacją — powyżej 22 g/l, zawierają sód oraz podwyższone ilości jonu Cl⁻. Głębokości odwiertów wód „Zuber” wynoszą od 800 m do 950 m. Krynica, która liczy ponad 14 tys. mieszkańców, może przyjąć rocznie ponad 200 tys. kuracjuszy i wczasowiczów (M i c h a ł a k 1997). Podstawą

oferowanych tu zabiegów leczniczych jest wodolecznictwo, w tym: kuracje pitne, kąpiele mineralne z zawartością dwutlenku węgla pochodzenia naturalnego oraz suche kąpiele gazowe.

Drugim uzdrowiskiem należącym do pasa uzdrowisk krynicko-popradzkich jest Muszyna. Miejscowość ta położona jest w południowo-wschodniej części Beskidu Sądeckiego, w dolinie Popradu, na wysokości 485—504 m n.p.m. Podobnie jak Krynica-Zdrój, Muszyna ma wspaniały mikroklimat oraz lecznicze wody mineralne, będące jej bogactwem naturalnym. Źródła Muszyny należą do szczaw typu $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na-Ca-Fe(I}^-)$, zawierających również mikroelementy selenu i litu, stosowanych w prewencji chorób nowotworowych i psychicznych (Michalak 1997). Wody mineralne służą tu do kuracji pitnej i kąpiele mineralnych.

Na północ od Muszyny leży wieś Złockie, stanowiąca wspólnie z Muszyną i kilkoma innymi miejscowościami zespół uzdrowiskowo-wypoczynkowo-turystyczny. Złockie rozciąga się w dolinie Szczawnika i jego dopływu Złockiego Potoku, na wysokości 510—550 m n.p.m. Mikroklimat tej miejscowości jest podobny do mikroklimatu Muszyny. Występuje tu 10 naturalnych ujęć wody mineralnej. Są to szczawy $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na}$, żelaziste z dużą ilością dwutlenku węgla. Najcenniejsze z nich uzyskiwane są z odwiertów: „Złockie-2”, „Złockie-3”, „Złockie-8” oraz jeszcze nieeksploatowanego „Złockie-6”, zawierającego wodę typu Zuber o mineralizacji powyżej 20 g/l. Wody mineralne stosowane są tu do kuracji pitnej, zabiegów przyrodoleczniczych oraz w rozlewnictwie.

Na przedłużeniu uzdrowiskowej części Złockiego leży Szczawnik, w dolinie potoku Szczawnik, będącego dopływem Popradu. Tu również znajdują się zasoby wód mineralnych typu szczawy $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg-Ca-Fe}$ z dużą zawartością dwutlenku węgla. Jedno z ogólnodostępnych (bezpłatnych) źródeł wód mineralnych zlokalizowane jest niedaleko miejscowej cerkwi, popularnie nazywane „Za Cerkwią”.

Szczawy podobne do muszyńskich znajdują się również na terenie Powroźnika — wsi leżącej w dolinie potoku Muszynka, na wysokości 480 m n.p.m. Są to najczęściej mało wydajne samowypływy.

11.4. Tereny poboru i charakterystyka prób wody naturalnej

Badania własne prowadzono na terenie uzdrowisk leżących w polskiej części Sudetów i na bloku przedsudeckim oraz na obszarze uzdrowisk Karpat Zewnętrznych w latach 1998—2007. Tereny te zostały wybrane do badań ze względu na dużą liczbę dostępnych ujęć wód mineralnych, w tym wód uznanych za lecznicze oraz lecznicze radonowe (Rozporządzenie Rady Ministrów 2006) lub

potencjalnie lecznicze. Wody dostępne są dla ogółu mieszkańców i turystów, a także zalecane pacjentom przez personel medyczny sanatoriów do picia. Celem badań było wskazanie metod pomiarowych koniecznych do uzyskania całokształtu informacji dotyczącej zawartości pierwiastków promieniotwórczych w tych wodach oraz próba oszacowania rocznych dawek efektywnych pochodzących od spożycia tych wód przez ludność. Wyniki takich badań winny w przyszłości pomóc w ocenie użyteczności dostępnych źródeł wód podziemnych oraz zweryfikować dotychczasowe uznanie danej wody zawierającej składniki swoiste za leczniczą bądź nie.

Wody pobrano z terenu dwudziestu dziewięciu uzdrowisk leżących na terenach południowej Polski, w tym dwudziestu czterech z obszaru Sudetów i bloku przedsudeckiego oraz pięciu z obszaru Karpat Zewnętrznych. Na obszarze Sudetów teren poboru prób obejmuje trzy wyodrębnione regiony: centralną i zachodnią część ziemi kłodzkiej, teren wzdłuż północno-wschodniego obrzeża niecki śródsudeckiej oraz krystalinik karkonosko-izerski (Góry Izerskie i Karkonosze). Wody występujące na tych obszarach to głównie szczawy, w tym niektóre lecznicze radonowe i wody termalne.

Na obszarze ziemi kłodzkiej pobór prób wykonywany był w następujących uzdrowiskach:

Zespół Uzdrowisk Kłodzkich:

- 1) Kudowa-Zdrój,
- 2) Jeleniów,
- 3) Duszniki-Zdrój,
- 4) Polanica-Zdrój.

Zespół Uzdrowisk Łądek – Długopole:

- 5) Łądek-Zdrój,
- 6) Długopole-Zdrój.

Oprócz uzdrowisk, badaniami objęto następujące miejscowości ziemi kłodzkiej:

- 7) Szczawina,
- 8) Bobrowniki Stare,
- 9) Gorzanów,

gdyż wody z Gorzanowa i Bobrownik Starych uznane były okresowo za lecznicze. Ponadto w innych miejscowościach tej okolicy do badań dodatkowo wybrano występujące ujęcia wód podziemnych, w tym wody potencjalnie lecznicze radonowe:

- 10) Złoty Stok,
- 11) Kletno,
- 12) Romanowo,
- 13) Walim,
- 14) Kamienica.

Uzdrowiska położone na drugim z wymienionych obszarów geologicznych, wzdłuż północno-wschodniego obrzeża niecki śródsudeckiej, których wody badano, to:

15) Szczawno-Zdrój.

16) Jedlina-Zdrój.

Na terenie krystaliniku karkonosko-izerskiego badaniami objęto:

Zespół Uzdrowisk Świeradów – Czarniawa:

17) Świeradów-Zdrój,

18) Czarniawa-Zdrój,

uzdrowisko

19) Cieplice Śląskie-Zdrój,

a także miejscowości:

20) Sosnówka,

21) Kowary,

22) Wojcieszów,

23) Szklarska Poręba.

W bloku przedsudeckim podziemne wody lecznicze pobrane zostały z uzdrowiska

24) Przerzeczyn Zdrój.

Na terenie Karpat Zewnętrznych występują głównie wody typu szczawy $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$. Pobór prób nastąpił tu na obszarze pasa uzdrowisk krynicko-poradzkich:

Zespół Uzdrowisk Krynica – Żegiestów:

1) Krynica-Zdrój,

oraz

2) Muszyna,

3) Złockie,

4) Szczawnik,

5) Powroźnik.

Wodę podziemną pobierano wprost ze źródła lub odwiertu, dzięki uprzejmości dyrektorów i pracowników wymienionych placówek. W kilku miejscowościach uzdrowiskowych pobrana została również woda wodociągowa. Jest to najczęściej woda powierzchniowa, w której nie należy spodziewać się podwyższonych wartości pierwiastków promieniotwórczych, jednak z uwagi na specyficzną budowę geologiczną badanych terenów wody te również zostały przebadane. Ponadto w niektórych uzdrowiskach zdarza się, że do sieci wodociągowej doprowadzana jest czasowo lub na stałe woda podziemna.

Charakterystykę poszczególnych wód prezentują tabele 22 i 23.

Tabela 22. Charakterystyka badanych źródeł wód podziemnych w Sudetach i sposób ich wykorzystania

Lp.	Uzdrowisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wypływu	Typ wody	Wykorzystanie ujęcia
1	2	3	4	5
1.	Kudowa- -Zdrój	K-200 nr 2 Moniuszko nr 3 Nowy Marchlew- ski Śniadecki Zdrój Górny	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na, Rn}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca, Fe}$	odwiert, kuracja pitna i kąpielowa odwiert, pijalnia odwiert, pijalnia, kuracja pitna i kąpielowa odwiert, pijalnia, kuracja pitna i kąpielowa studnia, kąpiele mineralne — obecnie niewykorzystywane
2.	Jeleniów	J-150 Sarenka nr 2 nr 5 nr 6 nr 7	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca, Rn}$ woda woda woda woda woda	odwiert, wcześniej butelkowane, obecnie zamknięte (wysoki poziom arsenu) studnia, obecnie niewykorzystywane studnia, obecnie niewykorzystywane studnia, obecnie niewykorzystywane studnia, konfekcjonowane — „Staropolanka” 5 l studnia, obecnie niewykorzystywane
3.	Duszniki- -Zdrój	Jan Kazimierz B1 B2 (Agata) B3 (Jacek) B4 Pieniawa Chopina nr 39 Zimny Zdrój	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Mg, Si, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Mg, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg, H}_2\text{S, Fe, Rn}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Mg, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-(Na), Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg, Fe}$	odwiert, pijalnia, kuracja pitna i kąpielowa odwiert, obecnie niewykorzystywane, zamknięte odwiert, obecnie niewykorzystywane, zamknięte odwiert, pitna — ogólnodostępna dla ludności odwiert, obecnie niewykorzystywane, zamknięte odwiert, pijalnia, kuracja pitna i kąpielowa odwiert, użytkowa, pitna — sanatorium kolejowe odwiert, obecnie niewykorzystywane — przelew do rzeki
4.	Polanica- -Zdrój	P-300 Józef Stary Pieniawa Józefa I Pieniawa Józefa II Wielka Pieniawa	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$	odwiert, butelkowana — „Staropolanka 2000” odwiert, obecnie zamknięte odwiert, butelkowana „Staropolanka”, pijalnia odwiert, butelkowana „Staropolanka” odwiert, butelkowana 5 l, pijalnia

cd. tab. 22

1	2	3	4	5
5.	Lądek-Zdrój	Chrobry Dąbrówka Jerzy L-2 (Zdzisław) Skłodowska-Curie Wojciech	woda termalna Rn, F, H ₂ S woda termalna Rn, F, H ₂ S woda termalna Rn, F, H ₂ S woda termalna Rn, F, H ₂ S woda termalna Rn, F, H ₂ S woda termalna Rn, F, H ₂ S woda termalna Rn, F, H ₂ S	studnia, kąpiele, pitne — dostępne w parku studnia, kąpiele, pitne — dostępne w parku źródło, kąpiele odwiert, kąpiele źródło, pijalnia, kąpiele źródło, pijalnia, kąpiele
6.	Długopole-Zdrój	Emilia Renata Kazimierz	szczawa HCO ₃ -Ca-Mg, Fe, Rn szczawa HCO ₃ -Ca-Mg, Fe, Rn szczawa HCO ₃ -Ca-Mg, Fe, Rn	wypływ ujęty w sztolni, pijalnia wypływ ujęty w sztolni, pijalnia wypływ ujęty w sztolni, pijalnia
7.	Szczawina	Studziennie	szczawa HCO ₃ -Ca-Mg, Fe, Rn	odwiert, butelkowana „Długopolańska”
8.	Bobrowniki Stare	Maria	szczawa HCO ₃ -Ca-Mg	źródło, obecnie niewykorzystywane
9.	Gorzanów	nr 5 nr 6 nr 7M nr 1 (Złota Kaczka) nr 2 nr 4a nr 4b nr 4	szczawa HCO ₃ -Ca-(Na) szczawa HCO ₃ -Ca-(Na) szczawa HCO ₃ -Ca-(Na) szczawa HCO ₃ -Ca-(Na) szczawa HCO ₃ -Ca-(Na) szczawa HCO ₃ -Ca-(Na) szczawa HCO ₃ -Ca-(Na)	odwiert, obecnie niewykorzystywane odwiert, obecnie niewykorzystywane odwiert, butelkowane odwiert, butelkowane odwiert, obecnie niewykorzystywane odwiert, obecnie niewykorzystywane odwiert, obecnie niewykorzystywane odwiert, obecnie niewykorzystywane
10.	Złoty Stok	studnia (las) źródło (leśniczówka) Sztolnia	b.d. b.d. b.d.	studnia, obecnie niewykorzystywane źródło, woda użytkowa dla dwóch budynków wypływ ze sztolni, obecnie niewykorzystywane
11.	Kletno	Źródło Marianny	woda HCO ₃ -Ca-Mg	odwiert, ogólnodostępne, turyści i mieszkańcy
12.	Romanowo	Źródło Romanowskie	woda HCO ₃ -Ca-Mg	źródło, obecnie niewykorzystywane
13.	Walim	źródło Barbórka	b.d.	butelkowana „Barbórka”

14.	Kamienica	sztolnia Śnieżnik K1 + K2 SO-3 K6 K6a K15	(HCO ₃)-(SO ₄)-Ca-(Mg)-(Na) (HCO ₃)-(SO ₄)-Ca-(Mg)-(Na) (HCO ₃)-(SO ₄)-Ca-(Mg)-(Na) (HCO ₃)-(SO ₄)-Ca-(Mg)-(Na) (HCO ₃)-(SO ₄)-Ca-(Mg)-(Na) (HCO ₃)-(SO ₄)-Ca-(Mg)-(Na)	wyływ ze sztolni, obecnie niewykorzystywany źródło, obecnie niewykorzystywane odwiert badawczy, obecnie niewykorzystywany źródło, obecnie niewykorzystywane źródło, obecnie niewykorzystywane źródło, obecnie niewykorzystywane
15.	Szczawno- -Zdrój	Marta Młynarz Dąbrówka Mieszko Mieszko-14 nr 14	szczawa HCO ₃ -Na-Ca, Rn szczawa HCO ₃ -Na-Ca szczawa HCO ₃ -Na-Ca szczawa HCO ₃ -Na-Ca szczawa HCO ₃ -Na-Ca woda	źródło, pijalnia źródło, pijalnia źródło, pijalnia, butelkowana — „Anna” źródło, pijalnia, butelkowana — „Anna” źródło, dodawana do butelki „Anna” odwiert, nieeksploatowany
16.	Jedlina- -Zdrój	J-300 na zakręcie 1 na zakręcie 2	szczawa HCO ₃ -Mg-Ca woda woda	odwiert, przygotowane do balneologii źródło, ogólnodostępne źródło, ogólnodostępne
17.	Świeradów- -Zdrój	Górze-I Górze-II Górze Zbiorsche III 1A 2P Santa Maria 4P MCS-1 MCS-2 MCS-3 MCS-4 MCS-5 MCS-6 MCS-7 MCS Zbiorsche	szczawa HCO ₃ -Mg-Ca szczawa HCO ₃ -Mg-Ca szczawa HCO ₃ -Mg-Ca szczawa HCO ₃ -Mg-Ca szczawa HCO ₃ -Mg-Ca woda woda woda woda woda woda woda woda woda	studnia, mieszane z Górze II do Górnego Zbiorszego studnia, mieszane z Górze I do Górnego Zbiorszego studnia, pijalnia odwiert, pijalnia odwiert, pijalnia, obecnie nieeksploatowane studnia, woda użytkowa dla dwóch budynków mieszkalnych odwiert, baza, do mycia, niestosowana do picia studnia, inhalacja, kuracja kąpielowa studnia, inhalacja, kuracja kąpielowa studnia, inhalacja, kuracja kąpielowa studnia, inhalacja, kuracja kąpielowa studnia, inhalacja, kuracja kąpielowa studnia, inhalacja, kuracja kąpielowa odwiert, inhalacja, kuracja kąpielowa zbiornik, inhalacja, kuracja kąpielowa

cd. tab. 22

1	2	3	4	5
18.	Czemiawa-Zdrój	nr 1 nr 4 P-1 P-2 GT-1	woda szczawowa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ szczawowa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ szczawowa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ szczawowa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$	odwiert, pijalnia odwiert, pijalnia odwiert, nieeksploatowane odwiert, nieeksploatowane odwiert, nieeksploatowane
19.	Cieplice Śląskie-Zdrój	nr 1 Marysieńka nr 2 Sobieski nr 3 Antoni-Wacław nr 4 Nowe nr 5 Basenowe Damskie nr 6 Basenowe Męskie C-2	termalna $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ termalna $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$, Rn termalna $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ termalna $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ termalna $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ termalna $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$ termalna $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Na-Ca}$	studnia, obecnie niewykorzystywana, zamknięte studnia, obecnie niewykorzystywana, zamknięte studnia, obecnie niewykorzystywana, zamknięte studnia, obecnie niewykorzystywana, zamknięte źródło, obecnie niewykorzystywane, zamknięte źródło, obecnie niewykorzystywane, zamknięte odwiert, pijalnia, kąpiele termalne
20.	Sosnowka	Dobre Magdaleny	$\text{SO}_4\text{-(HCO}_3\text{)-(Ca)-(Mg)-(Na)}$ $\text{SO}_4\text{-(HCO}_3\text{)-(Ca)-(Mg)-(Na)}$	źródło, koło kaplicy — ogólnodostępna dla mieszkańców źródło, woda użytkowa dla ośrodka wczasowego
21.	Kowary	nr 26 nr 33 nr 50 Jola	$\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na-(Mg)}$ $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na-(Mg)}$ $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na-(Mg)}$ $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Na-(Mg)}$	źródło wody pitnej, ogólnodostępne źródło, obecnie niewykorzystywane (w ogrodzie) źródło, woda gospodarcza w jednym gospodarstwie domowym źródło wody pitnej, ogólnodostępne
22.	Wojcieszów	źródło Mitek źródło Zamek	b.d. b.d.	źródło, butelkowana „Wojcieszowianka” źródło, obecnie niewykorzystywane
23.	Szklarska Poręba	nr 1 nr 5	woda $\text{(SO}_4\text{)-(HCO}_3\text{)-(Cl)-(NO}_3\text{)-(Ca)-(Mg)-(Na)}$ woda $\text{(SO}_4\text{)-(HCO}_3\text{)-(Cl)-(NO}_3\text{)-(Ca)-(Mg)-(Na)}$	studnia, obecnie niewykorzystywana studnia, obecnie niewykorzystywana

	nr 6	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
	nr 6a	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
	nr 7	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
	nr 12	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
	nr 18a	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
	nr 18b	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
	nr 19	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
	nr 600	woda (SO ₄)-(HCO ₃)-(Cl)-(NO ₃)-(Ca)-(Mg)-(Na)	studnia, obecnie niewykorzystywana
24. Przerzeczyn-Zdrój	nr 2	woda	odwiert, kąpiele — wanna w sanatorium
	nr 8	woda	odwiert, kąpiele — wanna w sanatorium
	nr 9	woda	odwiert, kąpiele — wanna w sanatorium
	nr 10	woda	odwiert, woda pitna ogólnodostępna, kuracja kąpielowa
	nr 11	woda	odwiert, woda użytkowa (wodociągowa)
	nr 13	woda	odwiert, woda użytkowa (wodociągowa)
	nr 15	woda	odwiert, woda użytkowa (wodociągowa)

b.d. — brak danych.

Tabela 23. Charakterystyka badanych źródeł wód podziemnych w Karpatach i sposób ich wykorzystania

Lp.	Uzdrowisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wypływu	Typ wody	Wykorzystanie wody
1.	Krynica- Zdrój	Jan A	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$	butelkowana, konfekcjonowana — karton 5 l, kuracja pitna — Pijalnia Jana
		Jan B	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$	butelkowana, konfekcjonowana — karton 5 l, kuracja pitna — Pijalnia Jana
		Jan C	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$	butelkowana, konfekcjonowana — karton 5 l, kuracja pitna — Pijalnia Jana
		Józef	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca, CO}_2$	kuracja pitna — Pijalnia Jana, Pijalnia Główna
		nr 1	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$	kąpiele mineralne, obecnie nieeksploatowane
		nr 3	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg, CO}_2$, Fe	kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		nr 5 Tadeusz	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca, CO}_2$, Fe, Mn	kuracja pitna, Pijalnia Główna
		nr 6	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$	kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		nr 7	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$	kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		nr 8	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca, Mn}$	kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		nr 9	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na, CO}_2$, Fe	kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		nr 10	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca, CO}_2$, Fe	kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		nr 14 (Mieczysław)	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg, CO}_2$	kuracja pitna, kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		nr 18	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg, CO}_2$, Fe	kąpiele mineralne, przeznaczone w przyszłości do rozlewnictwa
		Śloneczne 16a	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Fe}$	źródło ogólnodostępne
		Śloneczne 16b	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$	źródło ogólnodostępne
		Ślotwinka	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na-Ca, CO}_2$, Fe	kuracja pitna, Pijalnia Główna, kąpiele mineralne, butelkowana, konfekcjonowana — karton 5 l
		Zdrój Główny	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca, CO}_2$, Mn	butelkowana „Krynicańska”, kuracja pitna — Pijalnia Główna, kąpiele mineralne
		Zuber I	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na, CO}_2$, Br, I, B	kuracja pitna, konfekcjonowana — karton 5 l
		Zuber II	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg, CO}_2$, B	kuracja pitna — Pijalnia Główna
		Zuber III	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na, CO}_2$, Br, I, B	butelkowana woda lecznicza „Zuber”
		Zuber IV	szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na, CO}_2$, Br, I	butelkowana woda lecznicza „Zuber”

2.	Muszyna	P-1 P-2 Łukasz Antoni Anna Grunwald Milusia Józef Stanisław	<p>kwasowęglowa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ kwasowęglowa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Mg, B}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg-Na, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na-Ca}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$</p>	<p>butelkowana „Muszynianka” butelkowana „Muszynianka” butelkowana „Muszynianka” butelkowana „Muszynianka” kuracja pitna, pijalnia kuracja pitna, pijalnia butelkowana, woda „Milusia” butelkowana, woda „Muszyna-Cechini”, pijalnia — ogólnodo- stępna butelkowana, woda „Muszyna-Cechini”, pijalnia — ogólnodo- stępna</p>
3.	Złockie	Złockie 2 Złockie 3 Złockie 6 Złockie 8 SL-2	<p>szczawa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca-Na, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na, Fe, B}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$</p>	<p>pijalnia w DW „Metalowiec” pijalnia w DW „Metalowiec” obecnie niewykorzystywana, potencjowanie do butelkowania butelkowana „Muszyna Zdrój” butelkowana „Muszyna Zdrój”</p>
4.	Szczawnik	SL-3 źródło „Za Cerkwią”	<p>szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Mg}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca-Mg}$</p>	<p>butelkowana „Muszyna Zdrój” ogólnodostępna dla ludności</p>
5.	Powroźnik	P-I G-1	<p>szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg, Fe}$ szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca}$</p>	<p>butelkowana „Galicjanka” butelkowana „Galicjanka”</p>

12. Wyniki badań własnych

12.1. Pobór prób

Pobór prób wód podziemnych przeprowadzany był zgodnie z obowiązującymi wytycznymi dotyczącymi próbkowania wody przeznaczonej do spożycia. Przepisy w tym zakresie określa Polska Norma PN-EN 25667-1:2003, a także norma międzynarodowa ISO 5667-3:2006. Polska Norma PN-EN 25667-1:2003 ustala dokładne miejsca poboru w zależności od rodzaju ujęcia wody:

- 1) woda pompowana w celu pokrycia zapotrzebowania na wodę: punktem próbkowania jest kran podłączony do orurowania pompowania,
- 2) zbiorniki: punktem próbkowania jest kran umieszczony na orurowaniu wychodzącym w miejscu znajdującym się jak najbliżej zbiornika,
- 3) woda w systemie dystrybucji: punktami próbkowania są krany użytkowników; innymi możliwymi punktami są ewentualne ujęcia wody w sieci.

Interesującą publikację dotyczącą opróbowania ujęć wodnych oraz ewentualnych źródeł popełnianych błędów i metod im zapobiegających oraz kontroli jakości stanowi dokument U.S. Environmental Protection Agency (EPA 1985).

Obowiązujące przepisy nie są jednak precyzyjne, jeśli chodzi o opróbowanie wody przeznaczonej do badania radionuklidów naturalnych. Szczególnie istotne jest właściwe opróbowanie w przypadku prób przeznaczonych do pomiarów izotopu radonu ^{222}Rn , ze względu na gazową postać tego radionuklidu. W celu zapewnienia optymalnych warunków poboru próby, a tym samym zminimalizowania strat radonu woda powinna być przez kilka lub nawet kilkanaście minut odpuszczana z ujęcia, by usunąć pęcherzyki powietrza, oraz by upewnić się, że pobierana jest z ujęcia, a nie z orurowania. Najlepszym pojemnikiem do przechowywania próby jest fiolka scyntylacyjna wcześniej napełniona odpowiednim koktajlem scyntylacyjnym. Próbkę wody ze środkowego strumienia wypływu wprowadza się za pomocą jednorazowej strzykawki bezpośrednio pod warstwę ciekłego scyntylatora. Radon znajdujący się w wodzie przenika do ciekłego

scyntylatora, gdzie zostaje uwięziony i jego straty przed wykonaniem pomiaru są minimalne. Stwierdzono (Vesterbacka, Makelainen 2002), że przechowywanie prób wody w butlach plastikowych powoduje straty radonu na poziomie $5 \pm 1\%$ na dzień. Dodatkowe 7% strat zaobserwowano w przypadku całkowitego napełnienia butelki, pod sam korek, natomiast 17% — jeżeli pomiędzy poziomem wody a korkiem pozostawiono powietrze. W przypadku butli szklanych około 10% radonu ucieka do przestrzeni powietrza pozostawionej pod korkiem butelki. Różnice wyników dwóch równoczesnych pomiarów stężenia radonu w wodzie wynosiły nie więcej niż 2%.

Do oznaczeń pozostałych pierwiastków promieniotwórczych próby pobierane były do plastikowych butli o objętości najczęściej 5 l, a następnie zakwaszane kilkoma mililitrami stężonego kwasu solnego HCl, aż do obniżenia pH prób do wartości około 2. Sposób poboru prób przeznaczonych do badań promieniotwórczości omówiony został w rozdz. 9.1 niniejszej pracy.

12.2. Ocena dokładności metod pomiarowych

Zgodnie z EURACHEM/CITAC Guide (2000), ocena dokładności stosowanych metod pomiarowych polega na sprecyzowaniu dokładności wszystkich parametrów danej metody. Na wyznaczenie „dokładności” danej metody składają się:

1) określenie powtarzalności wyników w obrębie laboratorium badawczego w ciągu krótkiego okresu, w przypadku jednego eksperymentatora i na jednym sprzęcie badawczym (ang. *repeatability*),

2) określenie wahań wyników w eksperymencie międzylaboratoryjnym, gdy wszystkie biorące udział laboratoria analizują tę samą próbę (ang. *reproducibility*).

Okresowe sprawdzanie dokładności metod pomiarowych konieczne jest, by upewnić się, czy uzyskiwane wyniki są rzetelne. Kontrola jakości każdej stosowanej metody uwzględnia: kalibrację, kontrolne pomiary sprzętu, analizę materiałów referencyjnych oraz branie udziału w międzylaboratoryjnych eksperymentach porównawczych. Techniki stosowane w opisywanych badaniach były przez ZFiJZ sprawdzane (rozdz. 9.2.2).

W przypadku stosowanej metody ustalano niepewność wyniku pomiarowego. Całkowita niepewność pomiarowa obliczanej wartości obejmowała: niepewność pochodzącą od ważenia próby i odczytników, niepewność dokładności mikropipety oraz niepewność oznaczania stężenia aktywności na poziomie ufności 95%. Niepewność związana z opróbowaniem terenu nie była brana pod uwagę. Niepewności pomiarowe wyników różniły się w zależności od stężenia aktywności próby, ze względu na fakt, iż na całkowitą niepewność wartości największy wpływ ma właśnie niepewność oznaczania stężenia aktywności.

Na ogół całkowite niepewności pomiarowe wynosiły do 10%, chociaż czasami dla niskich aktywności prób dochodziły nawet do 50%.

12.3. Stężenie aktywności pierwiastków promieniotwórczych w wodach źródłanych Sudetów

Naturalna radioaktywność podziemnych wód źródłanych uzdrowisk południowej Polski pochodzi głównie od elementów szeregu promieniotwórczego uranu ^{238}U . Większość promieniowania pochodzi od radonu ^{222}Rn , natomiast stężenia aktywności uranu czy radu są przynajmniej o dwa lub więcej rzędów wielkości mniejsze. Stężenia aktywności radonu są wyższe w wodach płytszego krążenia, gdzie aktywność radu jest mniejsza, natomiast w przypadku głębokich odwiertów stężenia radu były wyższe, a radonu niższe. Wyższe stężenia aktywności radu w wodach głębokiego krążenia są spowodowane dłuższym czasem kontaktu wody z otaczającą skałą zbiornikową, pozwalającym na wypłukanie radionuklidów ze skały do wody. Dodatkowo rozpuszczalność radionuklidów wspomagana jest mineralogicznym oraz geochemicznym składem gleby i skał, składem chemicznym wody, stopniem zwietrzenia skał oraz warunkami utleniająco-redukcyjnymi (redox).

Tabela 24 przedstawia obliczenia statystyczne stężenia aktywności radionuklidów w badanych wodach źródłanych uzdrowisk Sudetów. Kilkakrotnie przebadano 116 ujęć wód podziemnych. Wartości stężenia aktywności radonu ^{222}Rn wahały się w granicach od 4 ± 3 Bq/l do 1703 ± 55 Bq/l. Wartość średnia wyniosła 239 Bq/l, natomiast mediana (wartość środkowa, powyżej i poniżej której znajduje się jednakowa liczba obserwacji) liczyła 56 Bq/l.

Podziemna woda mineralna uznana jest za leczniczą, jeżeli stężenie aktywności radonu ^{222}Rn przekracza wartość 74 Bq/l (Norma Branżowa 1991; Ustawa 1994; Rozporządzenie Rady Ministrów 2006). W przypadku 52 ujęć wartość stężenia aktywności przekroczyła wymieniony limit, będąc wodą leczniczą lub

Tabela 24. Wielkości statystyczne charakteryzujące stężenia aktywności radionuklidów w badanych wodach źródłanych uzdrowisk Sudetów

Radionuklid	Minimum	Maksimum	Średnia	Mediana	I kwartył	III kwartył	Skośność
TDS [mg/l]	44	3456	898	624	202	1218	1,2
^{222}Rn [Bq/l]	4	1703	239	56	18	214	2,2
^{226}Ra [Bq/l]	0,01	1,013	0,142	0,040	0,020	0,109	2,4
^{228}Ra [Bq/l]	0,03	0,534	0,062	0,023	0,010	0,062	2,8

TDS — suma rozpuszczonych składników stałych w wodzie (ang. *Total Dissolved Solids*). Obliczenia wykonano programem Statistica [www.StatSoft.com].

uzyskując status wody potencjalnie leczniczej. Dla 63 ujęć stężenie aktywności nie przekroczyło wspomnianego limitu. Jedna woda zawierała stężenie radonu poniżej MDA ($< 0,2$ Bq/l).

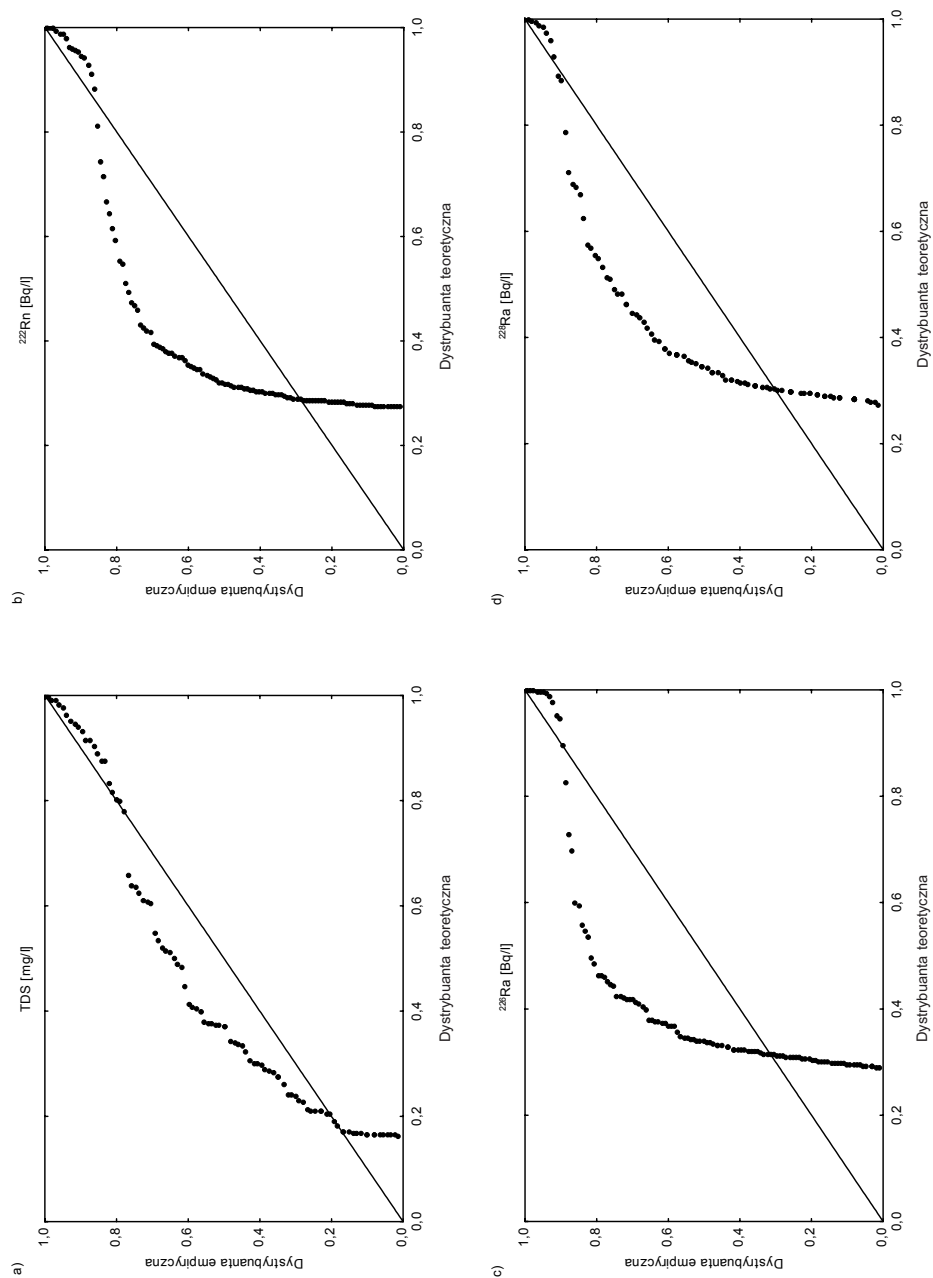
W tabeli 24 zamieszczono również wartości dolnego (I) oraz górnego (III) kwartyla. W przypadku 25% obserwacji wartości te kształtują się poniżej dolnego kwartyla, a w przypadku 25% obserwacji — powyżej górnego kwartyla.

Stężenia aktywności poszczególnych radionuklidów w wodzie nie podlegają pojedynczym normom. Biorąc pod uwagę przepisy UE oraz nieobowiązujące już polskie Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2003), stężenie aktywności wszystkich izotopów α -promieniotwórczych (z wyjątkiem radonu) w wodzie nie może przekraczać $0,1$ Bq/l, natomiast stężenie aktywności wszystkich izotopów β -promieniotwórczych — 1 Bq/l. W przypadku α -promieniotwórczego ^{226}Ra zakres wartości wynosił od $0,010 \pm 0,001$ Bq/l do $1,013 \pm 0,070$ Bq/l dla 113 źródeł (dla 4 wód stężenie ^{226}Ra było poniżej MDA). Mediana uzyskanych wyników wyniosła $0,04$ Bq/l, a wartość średnia — $0,142$ Bq/l. 29 wód przekroczyło limit $0,1$ Bq/l, natomiast dla 84 wód uzyskano wartość poniżej tego limitu. W przypadku β -promieniotwórczego ^{228}Ra jego stężenie dla 96 ujęć wahało się w granicach od $0,03 \pm 0,01$ Bq/l do $0,534 \pm 0,110$ Bq/l, co dla wszystkich przypadków nie przekraczało limitu 1 Bq/l, natomiast dla 21 wód stężenie aktywności było poniżej MDA.

Zebranie uzyskanych danych w formie rozkładów skumulowanego prawdopodobieństwa pozwala stwierdzić, dla jakich wartości stężeń rozkłady teoretyczne odbiegają od otrzymanych wyników, a jakie je opisują. W przypadku rozkładu teoretycznego dobrze opisującego dane pomiarowe punkty na wykresie powinny układać się wzdłuż linii prostej.

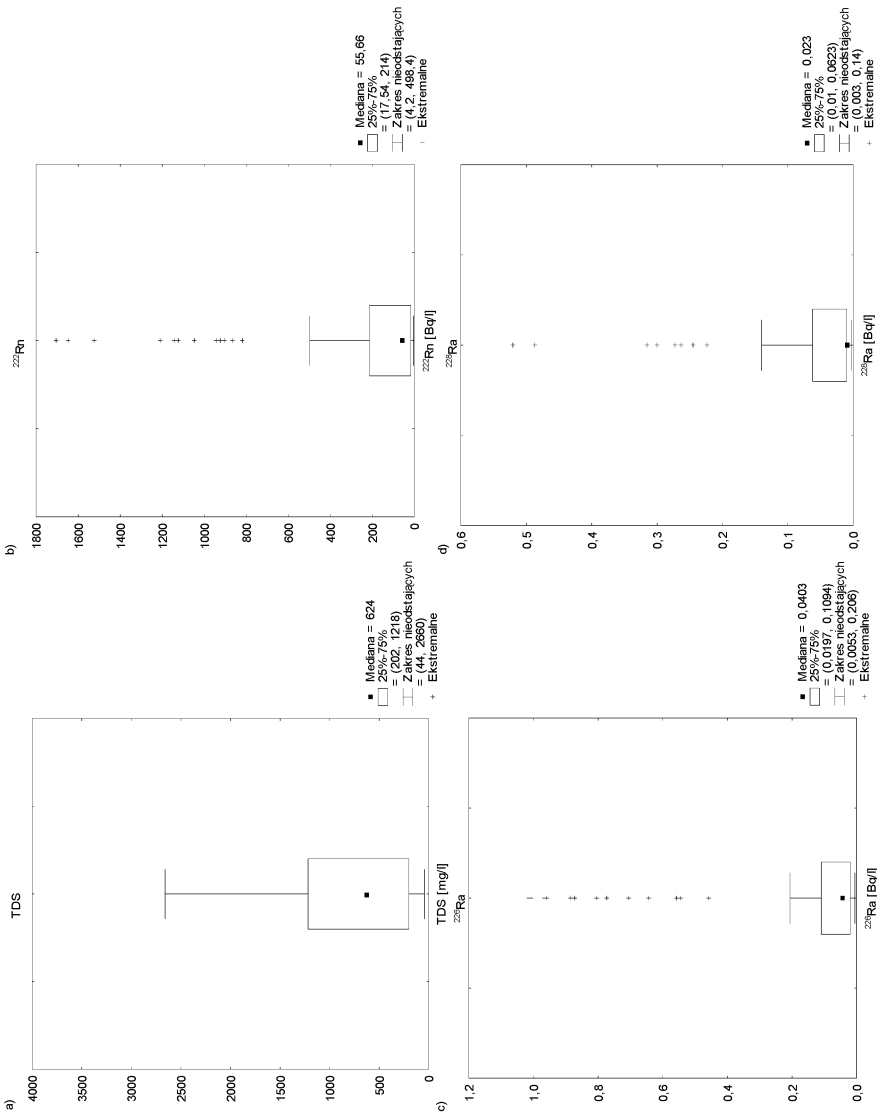
Rysunek 29 przedstawia wykresy skumulowanego prawdopodobieństwa dla rozkładu normalnego, inaczej dystrybucji empirycznej, otrzymane dla wartości stężeń ^{222}Rn , ^{226}Ra i ^{228}Ra oraz dodatkowo dla całkowitej mineralizacji wód (TDS) 116 przebadanych ujęć. Z wykresów wynika, że wszystkie otrzymane przebiegi nie mają rozkładu normalnego i nie są rozkładami symetrycznymi. Rozkłady dla badanych radionuklidów oraz dla całkowitej mineralizacji są do siebie podobne i wykazują niesymetryczny, długi „ogon” prawostronny, świadczący o pewnej liczbie przypadków znacznie większych od wartości średniej. Potwierdza to współczynnik asymetrii (skośności), który w przypadku rozkładu normalnego wynosi 0. W badanych rozkładach wszystkie skośności były większe od 1 (tabela 24).

Brak normalności rozkładów nie zaskakuje, biorąc pod uwagę fakt, że badane wody pochodzą z różnych lokalizacji i różnią się charakterystyką w znacznym zakresie. Potwierdza to również inny typ wykresu statystycznego — „ramka — wąsy” dla tych samych zmiennych (rys. 30). Z prawej strony każdego wykresu przedstawiony jest zakres wyników niedostających, zawartych w „wąsach”, natomiast wartości poza nimi określone są jako odstające lub nawet ekstremalne. Widoczna duża liczba takich wyników wskazuje na brak rozkładu normalnego uzyskanych wartości.

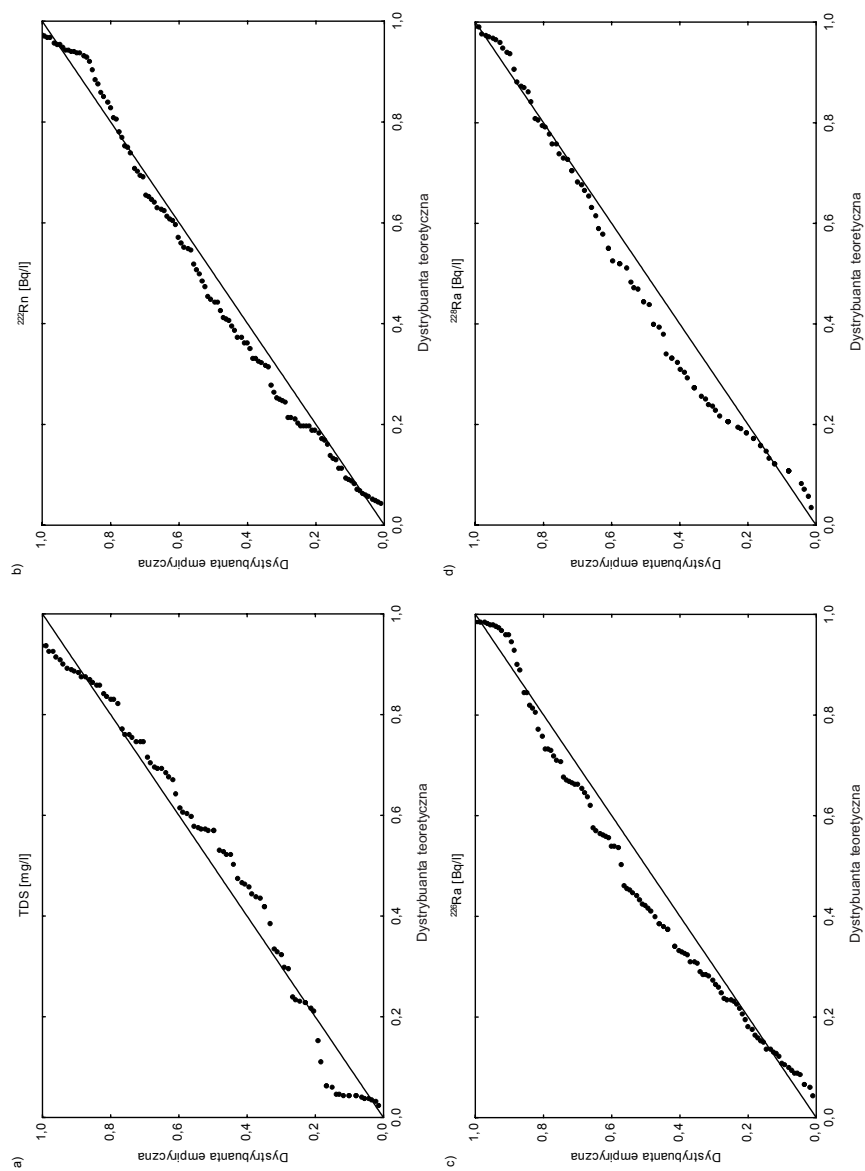


Rys. 29. Wykresy prawdopodobieństwa dla rozkładów normalnych:

a — TDS, **b** — ^{222}Rn , **c** — ^{228}Ra , **d** — ^{226}Ra wód Sudetów. Linia ciągła przedstawia przypadek rozkładu normalnego

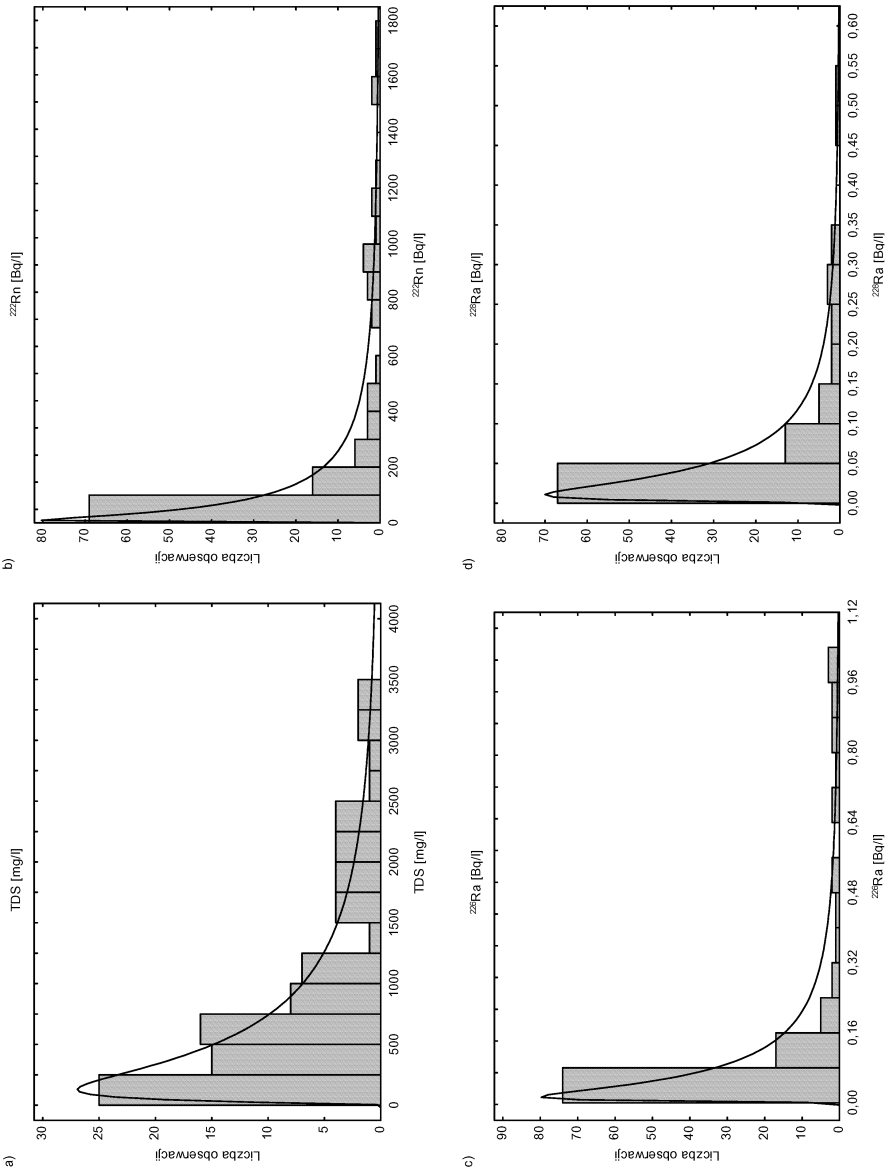


Rys. 30. Wykresy „ramka — wąsy”:
a — TDS, b — ^{222}Rn , c — ^{226}Ra , d — ^{226}Ra wód Sudetów



Rys. 31. Wykresy prawdopodobieństwa rozkładów log-normalnych:

a — TDS, **b** — ^{222}Rn , **c** — ^{226}Ra , **d** — ^{228}Ra wód Sudetów. Linia ciągła przedstawia przypadek rozkładu log-normalnego



Rys. 32. Wykresy histogramów dla rozkładów log-normalnych: **a** — TDS, **b** — ^{222}Rn , **c** — ^{226}Ra , **d** — ^{228}Ra wód Sudetów. Linia ciągła przedstawia najlepsze dopasowanie do wyników pomiarowych

Rozkłady normalne mają natomiast wartości logarytmów wymienionych badanych zmiennych (tzw. rozkłady log-normalne). Dystrybuanty empiryczne dla rozkładów log-normalnych wartości TDS oraz stężeń ^{222}Rn , ^{226}Ra i ^{228}Ra układają się tym razem w charakterystyczny sposób wzdłuż linii dystrybuanty teoretycznej (rys. 31). Rysunek 32 prezentuje histogramy liczby ujęć w funkcji TDS oraz stężeń aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra i ^{228}Ra . Parametry krzywej teoretycznej rozkładów log-normalnych oraz liczba klas zostały tak dobrane, by jak najlepiej dopasować wyniki pomiarowe.

12.3.1. Stężenia aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra

Wartości średnie stężeń aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra wraz z sumą wszystkich składników mineralnych zawartych w wodzie (TDS) dla poszczególnych ujęć wód podziemnych Sudetów przedstawione zostały w tabeli 25. Stanowią one średnie arytmetyczne \bar{x} wielokrotnych pomiarów wykonywanych w latach 1998—2007. Podana niepewność pomiarowa to odchylenie standardowe wartości średniej \bar{x} z n wyników:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (42)$$

W przypadku gdy tylko jeden wynik analizy ma wartość przekraczającą MDA, podana niepewność jest niepewnością analityczną obliczoną metodą różniczki zupełnej. Można niejednokrotnie zauważyć duże wartości odchylenia standardowego, wskazujące na spore rozproszenie wyników wokół wartości średniej \bar{x} . Niepewności analityczne poszczególnych wyników pomiarów nie przekraczały 10% wartości. Przebadano 116 ujęć, a wykonano ponad 300 oznaczeń radonu ^{222}Rn oraz 300 oznaczeń izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra .

Najwyższe wartości stężeń aktywności ^{222}Rn , dochodzące maksymalnie do 1955 ± 80 Bq/l, zanotowano w przypadku wód radonowych z ujęć MCS 3—MCS 7, stosowanych do kąpieli i inhalacji kuracjuszy w Świeradowie-Zdroju, a także dla źródła wody stosowanej do użytku domowego dwóch budynków mieszkalnych w Złotym Stoku, wynoszące 1703 ± 55 Bq/l. Wysokie stężenie radonu występuje również w obecnie niewykorzystywanym do picia wypływie wody nr 18a w Szklarskiej Porębie (do 1720 ± 10 Bq/l). Wody te charakteryzują się nieznaczną lub małą średnią mineralizacją TDS (poniżej 100 mg/l). Również wysokie wartości stężeń aktywności radonu (do 1333 ± 28 Bq/l) otrzymywano w Łądku-Zdroju w przypadku źródła wody termalnej Jerzy, stosowanej do kuracji kąpielowej, oraz w Świeradowie-Zdroju dla źródła Sancta Maria (do 1232 ± 40 Bq/l), stosowanego jako woda użytkowa dla dwóch budynków mieszkalnych. Wodom tym odpowiada mała mineralizacja, odpowiednio 188 mg/l i 55 mg/l. Niskie stężenia radonu notowane są natomiast w wodach o dużej mineralizacji,

Tabela 25. Średnie stężenia aktywności ^{222}Rn , $^{226,228}\text{Ra}$ wód podziemnych Sudetów [Bq/l]

Lp.	Uzdrowisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wypływu	TDS [mg/l]	^{222}Rn [Bq/l]	$\pm SD$ (n)	^{226}Ra [Bq/l]	$\pm SD$ (n)	^{228}Ra [Bq/l]	$\pm SD$ (n)
1	2	3	4	5		6		7	
1.	Kudowa- -Zdrój	K-200	3 456	7,1	0,4 (3)	0,64	0,15 (3)	0,12	0,05 (2)
		nr 2 Moniuszko	3 436	5,5	0,8 (3)	0,11	0,03 (3)	0,11	0,02 (3)
		nr 3 Nowy Marchlewski	1 699	62	2 (3)	0,07	0,01 (3)	0,08	0,01 (2)
		Śniadecki	3 039	16,2	0,3 (2)	0,21	0,09 (2)	0,07	0,04 (2)
		Zdrój Górny	2 367	18,5	3,6 (2)	0,20	0,09 (2)	0,05	0,01 (1)
2.	Jeleniów	J-150	1 271	93	28 (3)	0,38	0,13 (3)	<0,03	
		Sarenka	1 921	26	11 (2)	0,05	0,02 (2)	0,01	0,01 (1)
		nr 2	408	33	14 (2)	0,02	0,01 (2)	<0,03	
		nr 5	258	39	16 (2)	0,02	0,01 (2)	<0,03	
		nr 6	387	86	25 (3)	0,04	0,01 (3)	<0,03	
		nr 7	294	51	36 (1)	0,05	0,04 (1)	0,03	0,01 (1)
3.	Duszniki- -Zdrój	Jan Kazimierz	1 592	17,1	0,6 (4)	1,01	0,07 (4)	0,11	0,01 (2)
		B1	2 492	16,3	4,9 (2)	0,30	0,20 (2)	0,18	0,04 (1)
		B2 (Agata)	1 147	55	6 (2)	0,07	0,03 (2)	0,03	0,04 (1)
		B3 (Jacek)	1 650	89	2 (4)	0,71	0,04 (4)	0,24	0,06 (4)
		B4	2 061	4,3	0,3 (3)	0,97	0,16 (3)	0,33	0,05 (3)
		Pieniawa Chopina	2 216	7,9	0,9 (3)	0,54	0,10 (3)	0,28	0,02 (3)
		nr 39	1 922	9,5	0,8 (3)	0,56	0,06 (3)	0,21	0,05 (3)
		Zimny Zdrój	942	54,7	1,5 (1)	0,17	0,08 (1)	0,06	0,08 (1)
4.	Polanica- -Zdrój	P-300	2 660	5,2	0,4 (4)	1,01	0,09 (4)	0,07	0,02 (2)
		Józef Stary	1 760	22,6	3,2 (3)	0,17	0,01 (3)	0,08	0,06 (2)
		Pieniawa Józefa I	1 217	19	2 (4)	0,18	0,01 (4)	0,05	0,02 (4)
		Pieniawa Józefa II	886	22,1	0,3 (4)	0,12	0,01 (4)	0,04	0,01 (3)
		Wielka Pieniawa	1 656	17,1	1,4 (4)	0,27	0,02 (4)	0,04	0,01 (4)
5.	Łądek- -Zdrój	Chrobry	201	128	10 (4)	0,01	0,01 (3)	<0,03	
		Dąbrówka	199	131	8 (4)	0,01	0,01 (2)	<0,03	

cd. tab. 25

1	2	3	4	5	6	7			
		Jerzy L-2 (Zdzisław) Skłodowska-Curie Wojciech (d. Maria)	188 208 199 202	1 145 118 332 210	107 (4) 3 (4) 26 (4) 3 (3)	0,09 0,013 0,027 0,017	0,01 (18) 0,001 (4) 0,001 (12) 0,001 (5)	<0,03 0,013 <0,03 <0,03	
6.	Długopole- -Zdrój	Emilia Renata Kazimierz	910 1 218 937	109 69 65	14 (3) 2 (3) 8 (3)	0,09 0,10 0,12	0,01 (3) 0,03 (3) 0,01 (3)	0,03 0,09 0,05	0,01 (2) 0,03 (3) 0,01 (3)
7.	Szczawina	Studziennie	696	117	5 (1)	0,092	0,004 (2)	0,07	0,01 (2)
8.	Bobrowniki Stare	Maria	283	103	12 (9)	0,12	0,01 (8)	0,02	0,003 (8)
9.	Gorzanów	nr 5 nr 6 nr 7M nr 1 (Złota Kaczka) nr 2 nr 4a nr 4b nr 4	1 186 1 145 984 440 719 953 1 018 872	4,2 4,9 17,0 15 6,2 5,7 8 9,5	0,4 (2) 0,7 (2) 0,1 (2) 2 (2) 0,2 (2) 0,1 (2) 1 (2) 0,4 (1)	0,041 0,084 0,040 0,020 0,034 0,037 0,045 0,060	0,001 (2) 0,008 (2) 0,001 (2) 0,005 (2) 0,006 (2) 0,003 (2) 0,007 (2) 0,004 (1)	<0,03 0,035 <0,03 0,006 0,006 0,002 (2) <0,03 0,03 <0,03	
10.	Złoty Stok	studnia przy asfalcie? studnia leśniczego sztolnia	b.d. b.d. b.d.	6,0 1 703 41	0,3 (1) 55 (1) 1,5 (1)	0,064 <0,01	<0,01 0,004 (1) <0,01	<0,03 <0,03 <0,03	
11.	Kletno	Źródło Marianny	139	4,7	3,5 (2)	0,028	0,005 (2)		<0,03
12.	Romanowo	Źródło Romanowskie	450	23	3 (3)	0,007	0,004 (2)		<0,03
13.	Walim	źródło Barbórka	b.d.	13,7	0,7 (1)	0,007	0,002 (1)		<0,03
14.	Kamienica	sztolnia Śnieżnik K1 + K2	b.d. b.d.	1 121 214	79 (5) 77 (3)	0,010 0,03	0,001 (7) 0,01 (5)	0,008 0,010	0,002 (4) 0,001 (3)

15.	Szczawno- -Zdrój	SO-3 K6 K6a K15	b.d. b.d. b.d. b.d.	1 530 107 385 19	266 (5) 103 (2) 45 (2) 2 (4)	0,06 0,02 0,023 0,007	0,03 (3) 0,01 (2) 0,004 (4) 0,002 (4)	0,0164 0,023 0,012 0,006	0,004 (5) 0,004 (1) 0,005 (4) 0,001 (2)
		Marta Młynarz Dąbrówka Mieszko Mieszko-14 nr 14	2 319 2 291 2 122 3 025 701 461	227 32 24,4 31 11 31	12 (4) 3 (3) 0,5 (3) 2 (4) 2 (3) 11 (3)	0,81 0,09 0,07 0,11 0,08 0,014	0,08 (4) 0,03 (3) 0,01 (3) 0,01 (4) 0,03 (3) 0,002 (3)	0,14 0,058 0,07 0,05 0,049 0,01	0,04 (1) 0,004 (2) 0,01 (2) 0,01 (4) 0,001 (2) 0,01 (1)
16.	Jedlina- -Zdrój	J-300 na zakręcie 1 na zakręcie 2	447 b.d. b.d.	b.d. 15 8	2 (3) 4 (2)	0,11 0,013 0,14	0,03 (5) 0,001 (1) 0,01 (1)	0,18 <0,03 <0,03	0,02 (3)
17.	Świeradów- -Zdrój	Górne-I Górne-II Górne Zbiornice III 1A 2P 4P Santa Maria MCS-1 MCS-2 MCS-3 MCS-4 MCS-5 MCS-6 MCS-7 MCS Zbiornice	289 256 387 683 1 984 346 55 59 63 58 61 62 59 60 60	371 135 675 63 81 1 070 496 170 881 81 1 007 1 522 686 1 057 855	56 (6) 6 (6) 51 (6) 16 (6) <0,2 19 (6) 88 (6) 28 (6) 82 (4) 223 (6) 154 (6) 123 (5) 156 (6) 193 (6) 41 (6)	0,045 0,020 0,103 0,81 0,90 0,06 0,042 0,030 0,029 0,066 0,06 0,04 0,035 0,039 0,043	0,004 (6) 0,002 (5) 0,010 (6) 0,22 (6) 0,19 (6) 0,01 (5) 0,002 (5) 0,003 (5) 0,002 (4) 0,005 (6) 0,01 (5) 0,01 (6) 0,002 (5) 0,005 (5) 0,004 (5)	0,04 0,01 0,07 0,30 0,29 0,020 0,011 0,006 <0,03 0,04 0,014 0,009 0,005 0,008 <0,03	0,02 (5) 0,01 (2) 0,03 (3) 0,09 (6) 0,06 (6) 0,006 (3) 0,005 (3) 0,004 (1) 0,03 (3) 0,004 (1) 0,004 (3) 0,002 (3) 0,004 (1)
18.	Czerniawa- -Zdrój	nr 1 nr 4 P-1	184 2 802 1 153	51 36 17	13 (5) 1 (6) 1 (6)	0,03 0,90 0,69	0,01 (4) 0,20 (6) 0,18 (6)	0,03 0,11 0,53	0,02 (2) 0,02 (4) 0,11 (6)

cd. tab. 25

1	2	3	4	5		6		7	
		P-2 GT-1	2 125 622	41 111	4 (6) 5 (5)	0,44 0,13	0,08 (6) 0,03 (5)	0,46 0,26	0,09 (6) 0,07 (5)
19.	Cieplice Śląskie- -Zdrój	nr 1 Marysieńka nr 2 Sobieski nr 3 Antoni-Wacław nr 4 nowe nr 5 Basenowe Damskie nr 6 Basenowe Męskie C-2	639 792 622 628 631 626 635	11 119 23 43 47 34 12	1 (4) 23 (4) 2 (4) 5 (4) 11 (4) 9 (4) 3 (4)	0,018 0,024 0,020 0,012 0,012 0,014 0,029	0,005 (4) 0,003 (3) 0,004 (3) 0,004 (3) 0,001 (1) 0,005 (3) 0,003 (3)	0,012 0,009 0,011 0,006 0,004 0,01 0,01	0,007 (1) 0,003 (3) 0,001 (2) 0,001 (2) 0,003 (1) 0,01 (2) 0,01 (2)
20.	Sosnówka	Dobre Magdaleny	110 b.d.	294 200	13 (3) 12 (3)	0,008 0,009	0,002 (3) 0,001 (3)	0,007 0,007	0,002 (2) 0,002 (2)
21.	Kowary	nr 26 nr 33 nr 50 Jola	73 b.d. b.d. b.d.	463 160 250 47	5 (8) 10 (1) 10 (1) 3 (3)	0,012 0,022 0,023 0,009	0,001 (6) 0,001 (1) 0,001 (2) 0,001 (1)	0,010 0,03 0,03	0,003 (3) 0,01 (1) 0,01 (1) <0,03
22.	Wojciszów	źródło Miłek Zamek	b.d. b.d.	48 34	1,3 (1) 0,9 (1)	<0,01 <0,01			<0,03 <0,03
23.	Szklarska Poręba	nr 1 nr 5 nr 6 nr 6a nr 7 nr 12 nr 18a nr 18b nr 19 nr 600	56 53 52 b.d. 44 74 b.d. b.d. 74 b.d.	815 75 870 928 126 410 1 645 286 922 587	35 (2) 3 (2) 10 (2) 3 (2) 28 (2) 15 (2) 106 (2) 10 (2) 32 (2) 23 (2)	0,034 0,036 0,027 0,036 0,027 0,015 0,024 0,020 0,09 0,09	0,002 (2) 0,004 (2) 0,001 (2) 0,003 (2) 0,002 (2) 0,002 (2) 0,004 (1) 0,001 (2) 0,04 (2) 0,07 (2)	0,02 0,032 0,016 <0,03 0,023 0,013 0,020 0,016 0,08 0,025	0,01 (2) 0,004 (2) 0,004 (1) <0,03 0,001 (2) 0,002 (1) 0,002 (2) 0,005 (2) 0,06 (2) 0,003 (2)

24.	Przerzeczyn- -Zdrój	nr 2 nr 8 nr 9 nr 10 nr 11 nr 13 nr 15	421 553 411 545 506 536 537	71 157 57 39 16 83 17	4 (4) 28 (4) 6 (4) 1 (4) 3 (4) 5 (4) 1 (4)	0,030 0,021 0,009 0,009 0,005 0,029 0,012	0,001 (4) 0,002 (4) 0,003 (4) 0,001 (4) 0,001 (3) 0,001 (4) 0,001 (4)	0,060 0,028 0,010 0,016 0,009 0,053 0,009	0,004 (1) 0,003 (3) 0,003 (1) 0,005 (3) 0,003 (2) 0,005 (3) 0,003 (1)
-----	------------------------	--	---	---	--	---	---	---	---

SD — odchylenie standardowe wartości średniej, (n) — liczba danych (o wartościach powyżej MDA) użyta do obliczenia wartości średniej stężenia aktywności, b.d. — brak danych.

np. w szczawach Polanicy-Zdroju, Kudowy-Zdroju czy Dusznik-Zdroju. Wartości ^{222}Rn dla takich wód wynoszą od 1 Bq do kilkunastu bekereli na litr. Współczynnik korelacji liniowej pomiędzy stężeniem radonu ^{222}Rn a całkowitą mineralizacją TDS wynosi $-0,44$, co oznacza średnią korelację ujemną i potwierdza przytoczone obserwacje. Więcej na temat korelacji między izotopami zob rozdz. 12.5.

Wody o dużej zawartości składników mineralnych natomiast często charakteryzują się wysokim stężeniem radu, zwłaszcza izotopu ^{226}Ra . W Kudowie-Zdroju, w wodzie ujęcia K-200, o średniej mineralizacji wynoszącej 3456 mg/l, oznaczono najwyższe stężenie aktywności równe $0,94 \pm 0,04$ Bq/l dla izotopu ^{226}Ra ($0,17 \pm 0,01$ Bq/l dla ^{228}Ra), przy dopuszczalnej granicy dla wód pitnych wynoszącej 0,1 Bq/l. Woda ta stosowana jest do kuracji zarówno pitnej, jak i kąpielowej turystów i kuracjuszy, a także mieszkańców miejscowości. W wodach Dusznik-Zdroju o mineralizacji około 1600 mg/l (np. ujęcia Jan Kazimierz i B3) zanotowano stężenia ^{226}Ra wynoszące odpowiednio $1,23 \pm 0,05$ Bq/l oraz $0,81 \pm 0,03$ Bq/l ($0,10 \pm 0,01$ Bq/l i $0,34 \pm 0,02$ Bq/l dla ^{228}Ra). Ujęcie B3 jest źródłem wody ogólnodostępnej do konsumpcji przez mieszkańców miasta. Woda z ujęcia Jan Kazimierz stosowana jest do kuracji pitnej i kąpielowej kuracjuszy i turystów. Wodę z ujęcia P-300 z Polanicy-Zdroju, butelkowaną i dostępną na rynku dla szerokiego kręgu odbiorców jako „Staropolanka 2000”, cechuje średnie stężenie ^{226}Ra wynoszące $1,01 \pm 0,09$ Bq/l (maksymalne $1,2 \pm 0,1$ Bq/l), przy TDS równym 2660 mg/l. Podobne wartości uzyskano w przypadku wód z regionu Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czerniawa. Dla wody z ujęcia 2P ze Świeradowa-Zdroju, dostępnej w pijalni w mieście (TDS = 1984 mg/l), otrzymano maksymalne stężenie ^{226}Ra wynoszące $1,26 \pm 0,05$ Bq/l ($0,46 \pm 0,04$ Bq/l ^{228}Ra), natomiast dla wody z ujęcia nr 4 w Czerniawie-Zdroju (TDS = 2802 mg/l), również dostępnej w pijalni, otrzymano maksymalne stężenie aktywności ^{226}Ra równe $1,25 \pm 0,03$ Bq/l ($0,16 \pm 0,03$ Bq/l ^{228}Ra). Można zauważyć duże wartości całkowitej mineralizacji TDS towarzyszące przytoczonym wysokim stężeniom izotopu ^{226}Ra . Wodom o małych wartościach TDS z reguły odpowiadają niskie wartości stężenia aktywności radu (np. wody Cieplic Śląskich-Zdroju, Szklarskiej Poręby, Kamienicy czy Kowar). Znajduje to odzwierciedlenie we współczynniku korelacji liniowej wynoszącym $+0,6$ (rozdz. 12.5).

12.3.2. Izotopy ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U w wodach Zespołu Uzdrowisk Świeradów – Czerniawa

Wysoko- i średniozmineralizowane wody ujęć występujących na terenie Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czerniawa zostały dodatkowo przebadane na obecność izotopów uranu $^{234,235,238}\text{U}$ z wykorzystaniem dwóch technik pomiaro-

Tabela 26. Średnie stężenia aktywności ^{234,235,238}U wód podziemnych Zespołu Uzdrawisk Świeradów — Czerniawa [mBq/l]

Uzdrawisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wypływu	²³⁴ U [mBq/l]	$\pm\Delta$ ²³⁴ U	²³⁵ U [mBq/l]	$\pm\Delta$ ²³⁵ U	²³⁸ U [mBq/l]	$\pm\Delta$ ²³⁸ U	$\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\pm\Delta$ $\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\pm\Delta$ $\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$
Świeradów- Zdrój	Górze-I	3,8	0,5	0,20	0,06	3,4	0,4	0,059	0,021	1,12	0,20
	Górze-II	6,4	0,6	0,35	0,06	7,0	0,6	0,050	0,010	0,92	0,12
	Górze-Zbiórcze III	2,8	0,4	0,20	0,09	2,8	0,4	0,073	0,034	0,99	0,19
	1A	4,3	0,7	0,06	0,04	2,4	0,5	0,025	0,018	1,82	0,47
	2P	<0,6		<0,03			<0,4				
	4P	390	29	4,94	0,05	133	10	0,037	0,003	2,93	0,31
	Sancta Maria	15,5	1,4	0,49	0,12	18,2	1,6	0,027	0,007	0,85	0,11
	MCS-1	15,4	1,3			11,3	1,0			1,36	0,17
	MCS-2	39,1	3,0			30,8	2,4			1,27	0,14
	MCS-3	25,9	2,6			20,1	2,1			1,29	0,18
Czerniawa- Zdrój	MCS-4	20,7	1,6			19,4	1,5			1,07	0,12
	MCS-5	21,0	1,8			19,0	1,7			1,10	0,14
	MCS-6	16,6	1,4			13,5	1,2			1,23	0,15
	MCS-7	21,6	1,9			20,3	1,8			1,06	0,14
	MCS Zbiórcze	21,6	1,7	0,38	0,06	18,1	1,4	0,021	0,004	1,20	0,13
	nr 1	0,8	0,3	<0,03			<0,4				
	nr 4	46,9	3,9	0,69	0,10	12,9	1,3	0,054	0,009	3,65	0,48
	P-1	93,4	6,9	1,34	0,14	21,5	1,8	0,062	0,008	4,33	0,48
	P-2	1,5	0,4	0,06	0,06		<0,4				
	GT-1	1,0	0,2	<0,03			<0,4				

wych. Izotopy ^{234}U , ^{238}U oznaczane były za pomocą spektrometru α 7401VR firmy Canberra — Packard z detektorem półprzewodnikowym firmy Ortec w ZFJiJZ. Izotop ^{235}U oznaczony został na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie firmy Perkin — Elmer Sciex Elan 6000 ICP MS w Laboratorium Badawczym IAEA w Seibersdorfie pod Wiedniem (rozdz. 7).

Na obecność izotopów ^{234}U i ^{238}U przebadano łącznie 20 wód podziemnych, natomiast izotop ^{235}U oznaczony został w 13 wodach, z wyłączeniem ujęć Marii Curie-Skłodowskiej (MSC 1—MCS 7) (tabela 26). Wartości stężenia aktywności ^{234}U wahały się w granicach od $0,8 \pm 0,3$ mBq/l dla odwiertu nr 1 w Czerniawie-Zdroju do 390 ± 28 mBq/l dla odwiertu 4P w Świeradowie-Zdroju, natomiast dla ^{238}U od $2,4 \pm 0,5$ mBq/l dla ujęcia 1A w Świeradowie-Zdroju do 133 ± 10 mBq/l dla odwiertu 4P w tym samym uzdrowisku. Wartość średnia z 20 ujęć dla ^{234}U wyniosła 37,6 mBq/l, natomiast mediana — 16 mBq/l. Dla ^{238}U średnia wyniosła 21 mBq/l, a mediana — 18 mBq/l. Są to wartości o rząd wielkości mniejsze od ^{226}Ra oraz ^{228}Ra (tabela 25). MDA dla tych izotopów oszacowano na 0,4 mBq/l i 0,6 mBq/l, odpowiednio dla ^{238}U i ^{234}U . Woda z jednego ujęcia (2P w Świeradowie-Zdroju) zawierała stężenie ^{234}U poniżej MDA. Dla ^{238}U niższą niż MDA wartość oznaczono w czterech wodach (2P w Świeradowie-Zdroju oraz nr 1, P-2 i GT-1 w Czerniawie-Zdroju).

Stężenia aktywności ^{235}U wahają się w zakresie od $0,06 \pm 0,06$ mBq/l do $4,94 \pm 0,05$ mBq/l, a więc są znacznie mniejsze od pozostałych izotopów. Średnia arytmetyczna wyniosła 0,46 mBq/l, natomiast mediana — 0,38 mBq/l. MDA określony został na 0,03 mBq/l i poniżej tej wartości otrzymano wyniki dla 3 wód z 13 przebadanych. Wyznaczenie stężenia aktywności tego izotopu pozwoliło na oszacowanie stosunku aktywności $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Wartość tego stosunku dla naturalnego składu izotopowego uranu wynosi około 0,046. Otrzymane dla wód Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czerniawa stosunki wahają się w zakresie od $0,021 \pm 0,004$ do $0,073 \pm 0,034$, co w granicach błędów jest zbliżone do oczekiwanej wartości naturalnej (tabela 26). Należy dodać, że porównywane wartości ^{235}U oraz ^{238}U są niezwykle niskie, a więc obarczone dużą niejednoznacznością pomiarową oraz otrzymane zostały za pomocą różnych technik pomiarowych. W materiale geologicznym oczekujemy naturalnego stosunku aktywności, zatem dokonanie takich obliczeń jest tylko sprawdzeniem tej wartości i metod obliczeniowych. Jednakże przykład naturalnego reaktora jądrowego w Oklo, w Gabonie, gdzie w próbach naturalnych znaleziono uran zużożony, pokazuje, że w każdym przypadku należy być ostrożnym, zwłaszcza w regionach, w których występowało lub występuje kopalnictwo rud uranu. Stosunek aktywności $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dla uranu wzbogaconego wynosi 0,091, a dla zużożonego — 0,0193 (Larsen 1999).

12.4. Stężenie aktywności pierwiastków promieniotwórczych w wodach źródłanych Karpat Zewnętrznych

Na terenie uzdrowisk i miejscowości Karpat Zewnętrznych przebadanych zostało 40 ujęć wód podziemnych. Tabela 27 prezentuje obliczenia statystyczne stężenia aktywności radionuklidów w tych wodach wraz z informacją dotyczącą TDS. Wartości stężenia aktywności radonu ^{222}Rn wahały się w granicach od $0,8 \pm 0,5$ Bq/l do 50 ± 5 Bq/l. Wartość średnia wyniosła 9,3 Bq/l, natomiast mediana — 5,9 Bq/l. Żadne z ujęć nie wykazało stężenia aktywności powyżej limitu 74 Bq/l, co oznacza, że żadna z wód nie może być uznana za radonową wodę leczniczą. Dla 8 ujęć stężenie aktywności radonu było poniżej MDA.

Tabela 27. Wielkości statystyczne charakteryzujące stężenia aktywności radionuklidów w badanych wodach źródłanych uzdrowisk Karpat Zewnętrznych

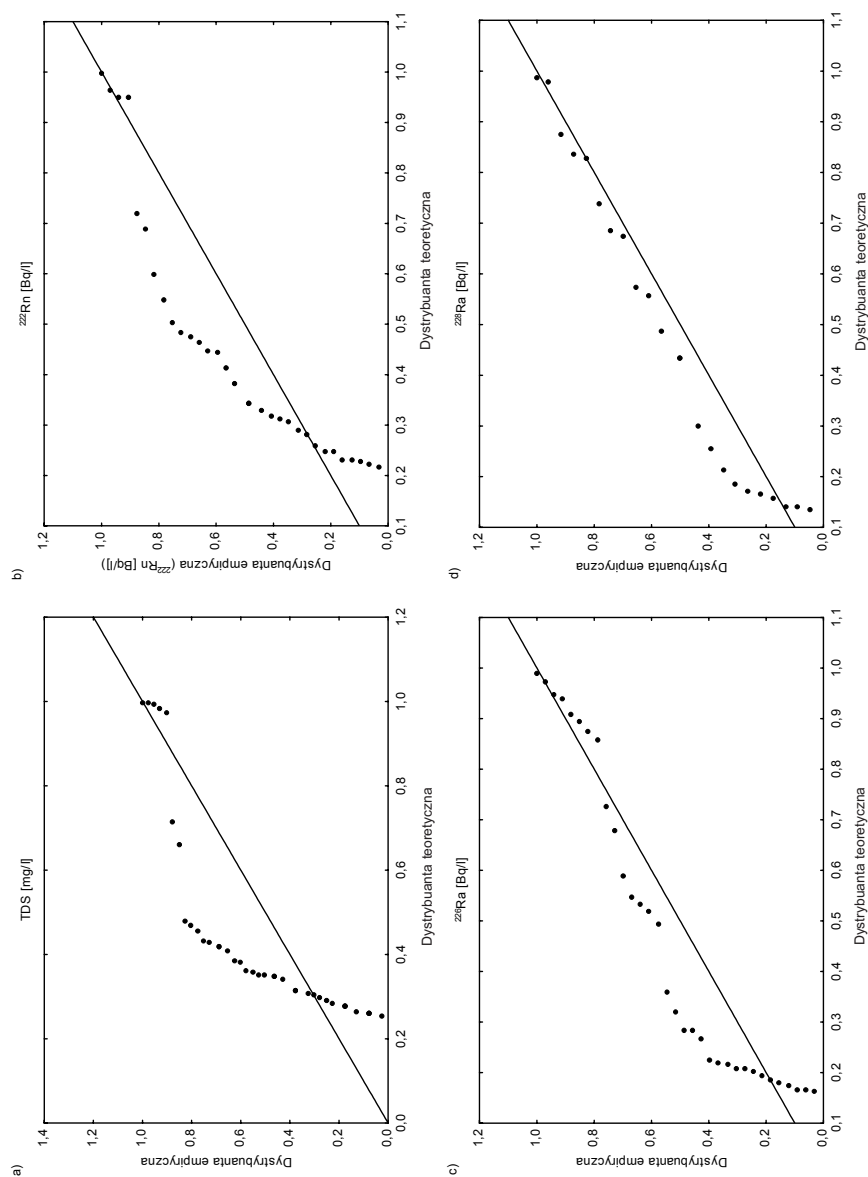
Radionuklid	Minimum	Maksimum	Średnia	Mediana	I kwartył	III kwartył	Skośność
TDS [mg/l]	604	27 500	5 526	2 680	1 511	4 500	2,2
^{222}Rn [Bq/l]	0,8	50	9,3	5,9	2,6	9,7	2,4
^{226}Ra [Bq/l]	0,01	0,49	0,16	0,09	0,03	0,24	0,8
^{228}Ra [Bq/l]	0,03	0,40	0,14	0,13	0,03	0,21	0,8

TDS — suma rozpuszczonych składników stałych w wodzie (ang. *Total Dissolved Solids*).

W przypadku ^{226}Ra mediana uzyskanych wyników wyniosła 0,09 Bq/l, a wartość średnia — 0,16 Bq/l, przy zakresie od $0,010 \pm 0,001$ Bq/l do $0,49 \pm 0,80$ Bq/l dla 32 źródeł (dla 8 wód stężenie ^{226}Ra było poniżej MDA). 15 wód przekroczyło graniczną wartość 0,1 Bq/l, natomiast dla 8 wód uzyskano wartości poniżej 0,1 Bq/l. W przypadku β -promieniotwórczego ^{228}Ra jego stężenie dla 22 ujęć wahało się w granicach od $0,030 \pm 0,002$ Bq/l do $0,40 \pm 0,24$ Bq/l, co dla wszystkich przypadków nie przekracza limitu 1 Bq/l, natomiast dla 18 wód stężenie aktywności było poniżej MDA. Wartości średniej arytmetycznej i mediany były podobne i wynosiły odpowiednio 0,14 Bq/l i 0,13 Bq/l, jednak w badanych rozkładach wszystkie skośności były większe od 1 (tabela 27), co sugeruje odstępstwa od rozkładów normalnych również dla tego obszaru.

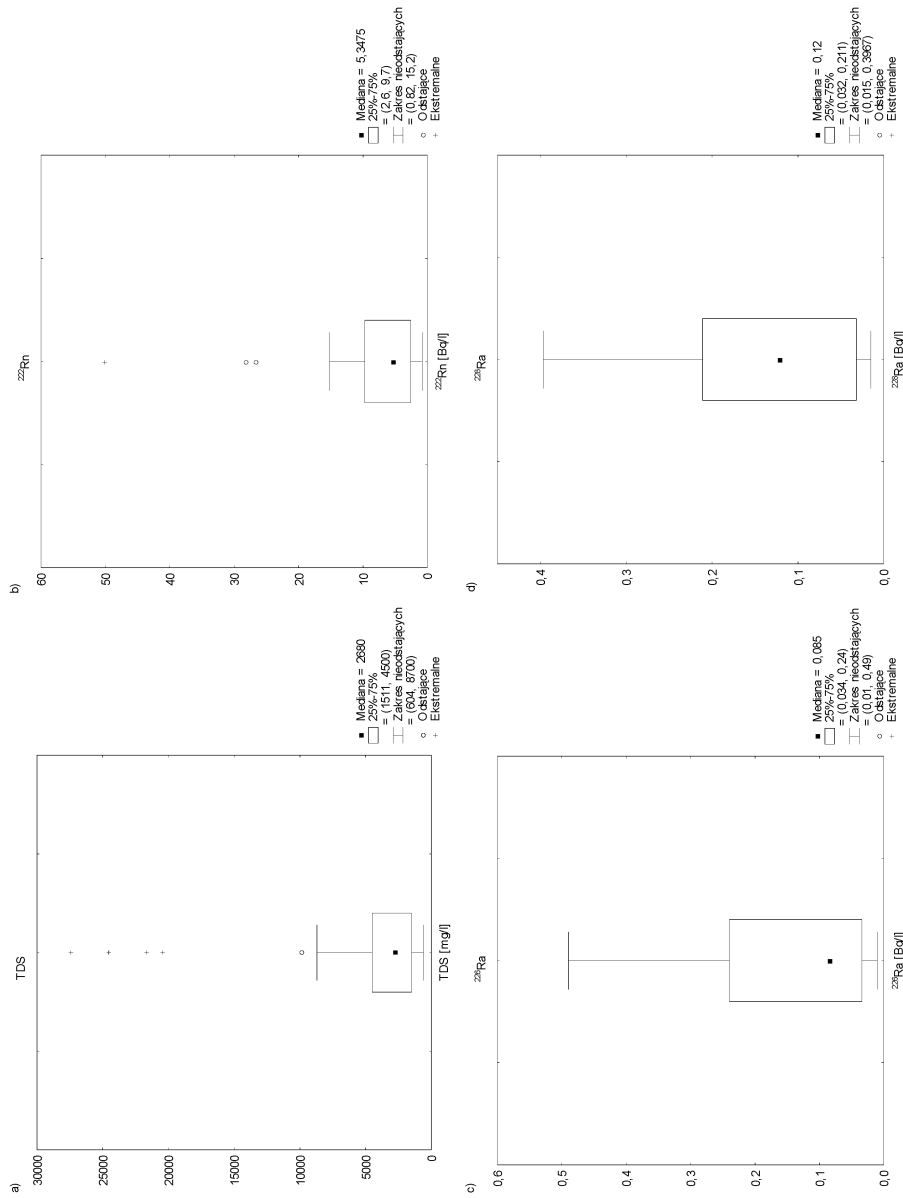
Rysunki 33—36 pokazują analogicznie do rys. 29—32 rozkłady normalne i log-normalne skumulowanego prawdopodobieństwa. Rysunek 33 przedstawia wykresy skumulowanego prawdopodobieństwa dla rozkładu normalnego w przypadku wartości stężeń ^{222}Rn , ^{226}Ra i ^{228}Ra oraz TDS dla 40 przebadanych ujęć.

Z wykresów tych wynika, że otrzymane przebiegi nie mają rozkładu normalnego, gdyż wartości dystrybucyj empirycznej nie leżą na prostej dystrybucyj teoretycznej. Na wykresie statystycznym „ramka — wąsy” dla tych samych zmiennych (rys. 34) część wyników TDS oraz ^{222}Rn leży poza zakresem wyni-

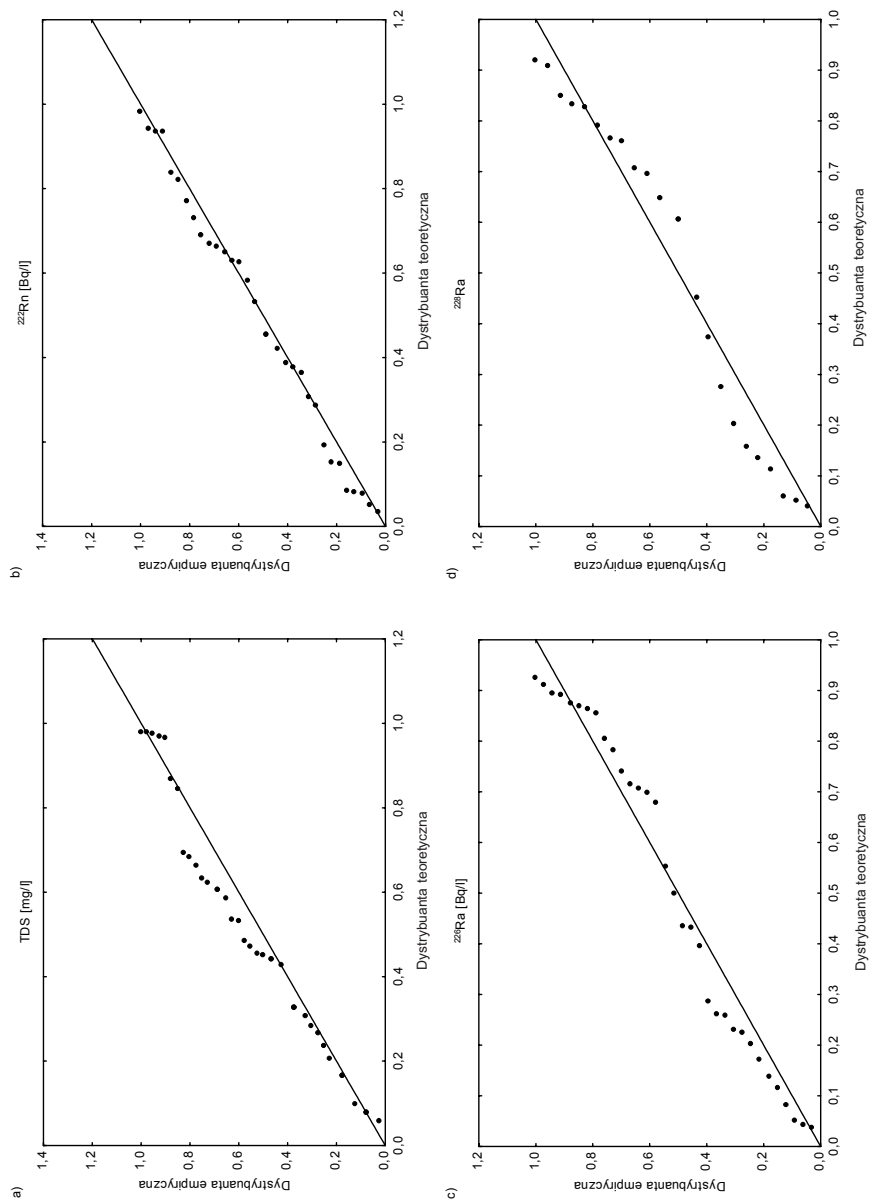


Rys. 33. Wykresy prawdopodobieństwa rozkładów normalnych:

a — TDS, **b** — ^{222}Rn , **c** — ^{226}Ra , **d** — ^{228}Ra wód Karpát Zewnętrznych. Linia ciągła przedstawia przypadek rozkładu normalnego

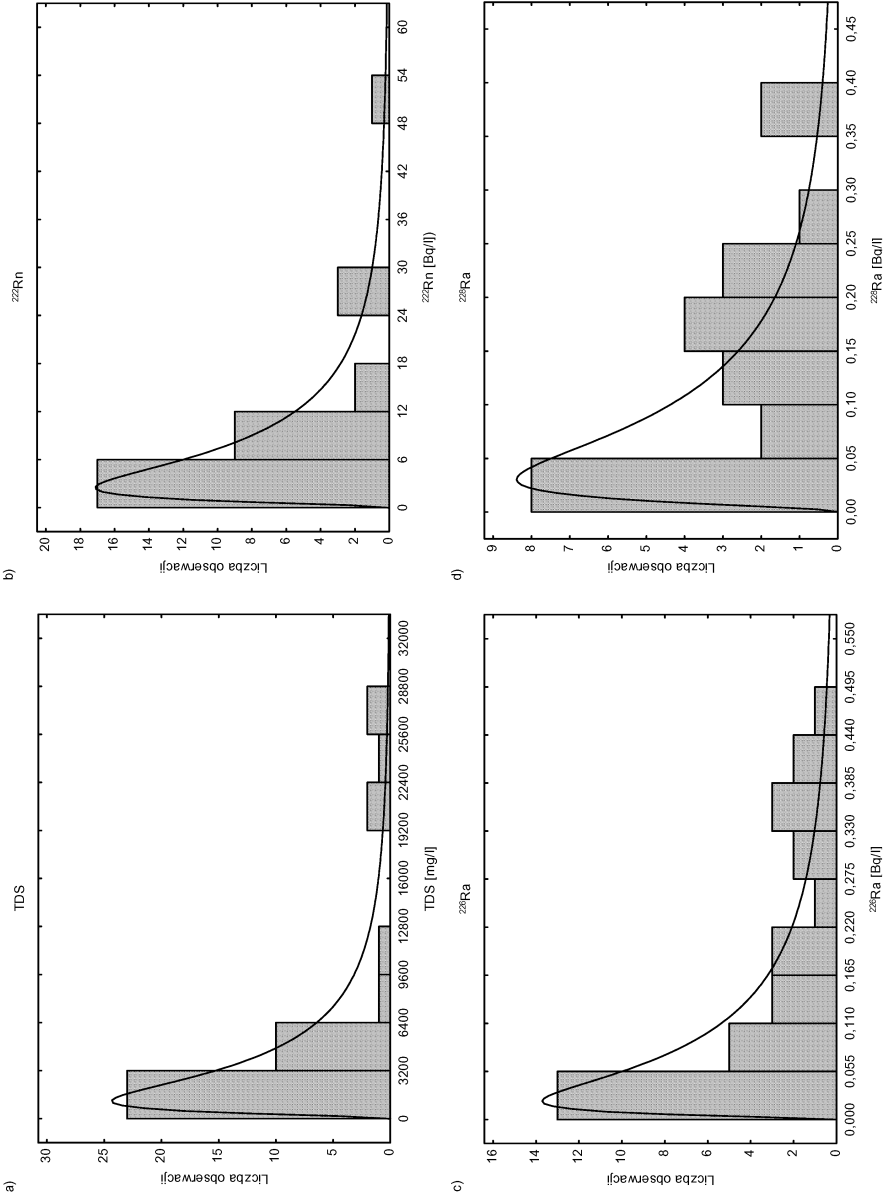


Rys. 34. Wykresy „ramka — wąsy”:
a — TDS, b — ^{222}Rn , c — ^{226}Ra , d — ^{228}Ra wód Karpat Zewnętrznych



Rys. 35. Wykresy prawdopodobieństwa rozkładów log-normalnych:

a — TDS, **b** — ^{222}Rn , **c** — ^{226}Ra , **d** — ^{228}Ra wód Karpát Zewnętrznych. Linia ciągła przedstawia przypadek rozkładu log-normalnego



Rys. 36. Wykresy histogramów rozkładów log-normalnych:

a — TDS, **b** — ^{222}Rn , **c** — ^{226}Ra , **d** — ^{228}Ra wód Karpát Zewnętrznych. Linia ciągła przedstawia najlepsze dopasowanie do wyników pomiarowych

ków „niedostających”, podobnie jak to miało miejsce w przypadku wyników dotyczących wód Sudetów. Są to wyniki o wartościach dużo większych od mediany, tworzące charakterystyczny prawostronny „ogon” w rozkładzie. Wyniki ^{226}Ra i ^{228}Ra mieszczą się w zakresie niedostających, chociaż położenie mediany oraz dolnego i górnego kwartyla wskazuje na niesymetryczność rozkładu.

Dystrybuanty empiryczne dla rozkładów log-normalnych wartości TDS oraz stężeń aktywności radionuklidów leżą wzdłuż linii dystrybuanty teoretycznej (rys. 35), co znów pozwala na log-normalne dopasowanie histogramów liczby ujęć do otrzymanych wyników (rys. 36).

12.4.1. Stężenia aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra

Średnie wartości stężeń aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra wraz z sumą wszystkich składników mineralnych zawartych w wodzie (TDS) dla poszczególnych ujęć wód podziemnych Karpat Zewnętrznych przedstawione zostały w tabeli 28. Są to, jak w przypadku rezultatów badań z Sudetów, wyniki badań własnych i stanowią średnie arytmetyczne rezultatów otrzymywanych w latach 1998—2007. Przebadano 40 ujęć, wykonując ponad 100 oznaczeń radonu ^{222}Rn oraz 100 oznaczeń izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra .

Wody obszaru Karpat Zewnętrznych charakteryzują się dużą mineralizacją ogólną TDS. Na 40 przebadanych ujęć Krynicy-Zdroju i okolic tylko pięć wód cechowało TDS poniżej 1000 mg/l. Średnia wartość TDS wynosiła 5526 mg/l (mediana 2680 mg/l). W ujęciach tych zanotowano stężenia aktywności ^{222}Rn tylko do 50 ± 5 Bq/l (ogólnodostępne źródło „Za Cerkwią” w Muszynie), co zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w rozdz. 10.3 zalicza te wody do kategorii wód bezradonowych, ubogich w radon oraz niskoradonowych. Współczynnik korelacji liniowej pomiędzy stężeniem ^{222}Rn a całkowitą mineralizacją TDS wynosi, podobnie jak w przypadku wód z terenu Sudetów, $-0,38$, co oznacza przeciętną korelację ujemną. Należy dodać, że badane ujęcia stanowią często studnie (do około 200 m) lub odwierty (nawet do 930 m — ujęcia Zuber w Krynicy-Zdroju), można więc zaliczyć je do wód głębokiego krążenia. Analizowane wody charakteryzują się średnim stężeniem izotopu radu ^{226}Ra w zakresie od $0,010 \pm 0,001$ Bq/l do $0,49 \pm 0,14$ Bq/l. Najwyższe wartości, dochodzące do $0,67 \pm 0,02$ Bq/l (Zuber III), zanotowano w przypadku wód Zuber I—IV z Krynicy-Zdroju, wykorzystywanych do kuracji pitnej w pijalni oraz butelkowanych i konfekcjonowanych jako woda lecznicza. Średnie stężenie ^{228}Ra waha się dla czterech wód Zuber w granicach od $0,19 \pm 0,12$ Bq/l do $0,40 \pm 0,24$ Bq/l (maksymalne $0,55$ Bq/l w przypadku wody Zuber III). Woda Zdrój Główny, butelkowana jako „Krynica” i stosowana do kuracji pitnej w Pijalni Główniej, również zawiera średnie stężenie ^{226}Ra o wartości powyżej dopuszczalnego limitu, wynoszące średnio $0,46 \pm 0,36$ Bq/l, przy maksymalnym stężeniu aktywności

Tabela 28. Średnie stężenia aktywności ^{222}Rn , ^{226}Ra wód podziemnych Karpat Zewnętrznych [Bq/l]

Lp.	Uzdrowisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wypływu	TDS [mg/l]	^{222}Rn [Bq/l]	$\pm SD$ (n)	^{226}Ra [Bq/l]	$\pm SD$ (n)	^{228}Ra [Bq/l]	$\pm SD$ (n)
1	2	3	4	5	6	7			
1.	Krynica- Zdrój	Jan A	700	28	3 (2)	0,02	0,01 (2)	<0,03	
		Jan B	700	27	2 (2)	0,010	0,001 (1)	<0,03	
		Jan C	700	27	6 (2)	0,012	0,001 (1)	<0,03	
		Józef	1 100	9	2 (2)	0,020	0,001 (1)	<0,03	
		nr 1	1 100	4	2 (1)		<0,01	<0,03	
		nr 3	4 000	1,3	0,5 (1)	0,16	0,04 (2)	0,12	0,01 (2)
		nr 5 Tadeusz	4 000		<0,2	0,09	0,03 (2)	0,08	0,01 (1)
		nr 6	1 100	4	2 (1)		<0,01	<0,03	
		nr 7	1 300	5	1 (2)		<0,01	<0,03	
		nr 8	2 500	1	0,5 (2)	0,043	0,002 (1)	0,04	0,01 (1)
		nr 9	4 300	1	1 (2)	0,19	0,12 (2)	0,16	0,06 (2)
		nr 10	9 800		<0,2	0,39	0,02 (1)	0,37	0,03 (1)
		nr 14 Mieczysław	4 200	2	1 (2)	0,17	0,06 (2)	0,14	0,06 (2)
		nr 18	4 700	1	1 (1)	0,15	0,01 (1)	0,19	0,02 (1)
		Słoneczne 16a	1 900	8	5 (2)	0,040	0,001 (2)	0,026	0,005 (1)
		Słoneczne 16b	2 700	2,2	0,5 (1)		<0,01	<0,03	
		Słotwinka	3 800	5	1 (2)	0,24	0,03 (2)	0,25	0,02 (2)
		Zdrój Główny	2 800	1	1 (1)	0,44	0,39 (2)	0,07	0,03 (2)
		Zuber I	24 600		<0,2	0,31	0,08 (3)	0,19	0,07 (3)
		Zuber II	21 700		<0,2	0,35	0,04 (3)	0,25	0,08 (3)
		Zuber III	27 500		<0,2	0,49	0,08 (3)	0,40	0,14 (3)
		Zuber IV	27 400		<0,2	0,34	0,19 (2)	0,21	0,14 (2)
2.	Muszyna	P-1	604	12	9 (2)	0,07	0,01 (1)	<0,03	
		P-2	1 793	8	3 (2)	0,034	0,002 (1)	0,029	0,002 (1)
		Łukasz	800	15	1 (1)	0,011	0,001 (1)	<0,03	
		Antoni	8 700	3,2	0,5 (1)	0,38	0,02 (1)	0,27	0,02 (1)
		Anna	1 668	4	2 (1)		<0,01	<0,03	
		Grunwald	3 334	7	2 (1)		<0,01	<0,03	

cd. tab. 28

1	2	3	4	5		6		7	
		Milusia Józef Stanisław źródło „Za Cerkwią”	5 000 1 900 3 300 2 600	3,0 9,1 — 50	0,5 (1) 0,5 (1) — 5 (1)	0,32 0,027 0,016 0,17	0,02 (1) 0,001 (1) 0,001 (1) 0,01 (1)	0,16 0,017 0,015 <0,003	0,04 (1) 0,004 (1) 0,004 (1) <0,003
3.	Złockie	Złockie 2 Złockie 3 Złockie 6 Złockie 8 SL-2	5 155 1 442 20 500 1 580 2 660	2 4 8 8 14	1 (1) 2 (1) <0,8 2 (2) 1 (1)	0,10 0,22 0,07 0,039	0,01 (1) 0,01 (1) 0,01 (2) 0,002 (1)	<0,003 <0,003 0,12 0,032 <0,003	<0,003 <0,003 0,01 (1) 0,008 (2) <0,003
4.	Szczawnik	SL-3	1 900	14	1 (1)	0,031	0,002 (1)	<0,003	<0,003
5.	Powroźnik	P-I G-I	2 900 2 600	5,9 10	0,5 (1) 1 (1)	0,062 0,035	0,003 (1) 0,002 (1)	0,05 0,018	0,01 (1) 0,004 (1)

SD — odchylenie standardowe wartości średniej, (n) liczba danych (o wartościach powyżej MDA) użyta do obliczenia wartości średniej stężenia aktywności, b.d. — brak danych.

$0,824 \pm 0,004$ Bq/l (^{228}Ra — $0,07 \pm 0,03$ Bq/l). Ujęcie nr 10, którego wody obecnie wykorzystywane są do kąpeli mineralnych, a w przyszłości przeznaczone do rozlewnictwa, zawiera ^{226}Ra na poziomie $0,39 \pm 0,02$ Bq/l (^{228}Ra — $0,37 \pm 0,03$ Bq/l). Ujęcia wód Antoni i Milusia z Muszyny, butelkowane jako „Muszynianka” i „Milusia”, cechują stężenia ^{226}Ra odpowiednio $0,38 \pm 0,02$ Bq/l i $0,32 \pm 0,02$ Bq/l (^{228}Ra — $0,27 \pm 0,02$ Bq/l i $0,16 \pm 0,04$ Bq/l). Zatem dużym wartościom całkowitej mineralizacji TDS towarzyszą podwyższone stężenia izotopów radu, co znajduje odzwierciedlenie we współczynnikach korelacji liniowej (tabela 31, rozdz. 12.5).

12.5. Korelacje pomiędzy badanymi radionuklidami szeregu uranowego i torowego

Do oceny stopnia powiązania badanych zmiennych można zastosować współczynnik korelacji liniowej Pearsona (S t a n i s z 1998), wyrażony wzorem:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (43)$$

gdzie:

x_i, y_i — zmienne korelowanych par,
 \bar{x}, \bar{y} — wartości średnie.

Współczynnik korelacji liniowej Pearsona zastosowano do obliczenia stopnia korelacji pomiędzy badanymi radionuklidami oraz wartościami TDS. Współczynnik ten jest wskaźnikiem bezwymiarowym, jego wartość bowiem mieści się w zakresie od $-1,0$ do $+1,0$ włącznie, i odzwierciedla stopień liniowej zależności pomiędzy dwoma zestawami danych. Znak współczynnika informuje o kierunku korelacji (dodatnia lub ujemna). W analizie statystycznej poszczególne zakresy wartości współczynnika korelacji, opisujące różną siłę zależności między badanymi wielkościami, nazywane są następująco (S t a n i s z 1998):

- $r_{xy} = 0$ — zmienne nie są skorelowane,
- $0 < |r_{xy}| < 0,1$ — korelacja nikła,
- $0,1 \leq |r_{xy}| < 0,3$ — korelacja słaba,
- $0,3 \leq |r_{xy}| < 0,5$ — korelacja przeciętna,

- e) $0,5 \leq |r_{xy}| < 0,7$ — korelacja wysoka,
 f) $0,7 \leq |r_{xy}| < 0,9$ — korelacja bardzo wysoka,
 g) $0,9 \leq |r_{xy}| < 1$ — korelacja prawie pełna,

Dla $r_{xy} = |1|$ zależność korelacyjna przechodzi w funkcję liniową. W ostatecznej ocenie korelacji należy również uwzględnić uzyskany poziom istotności.

Sudety

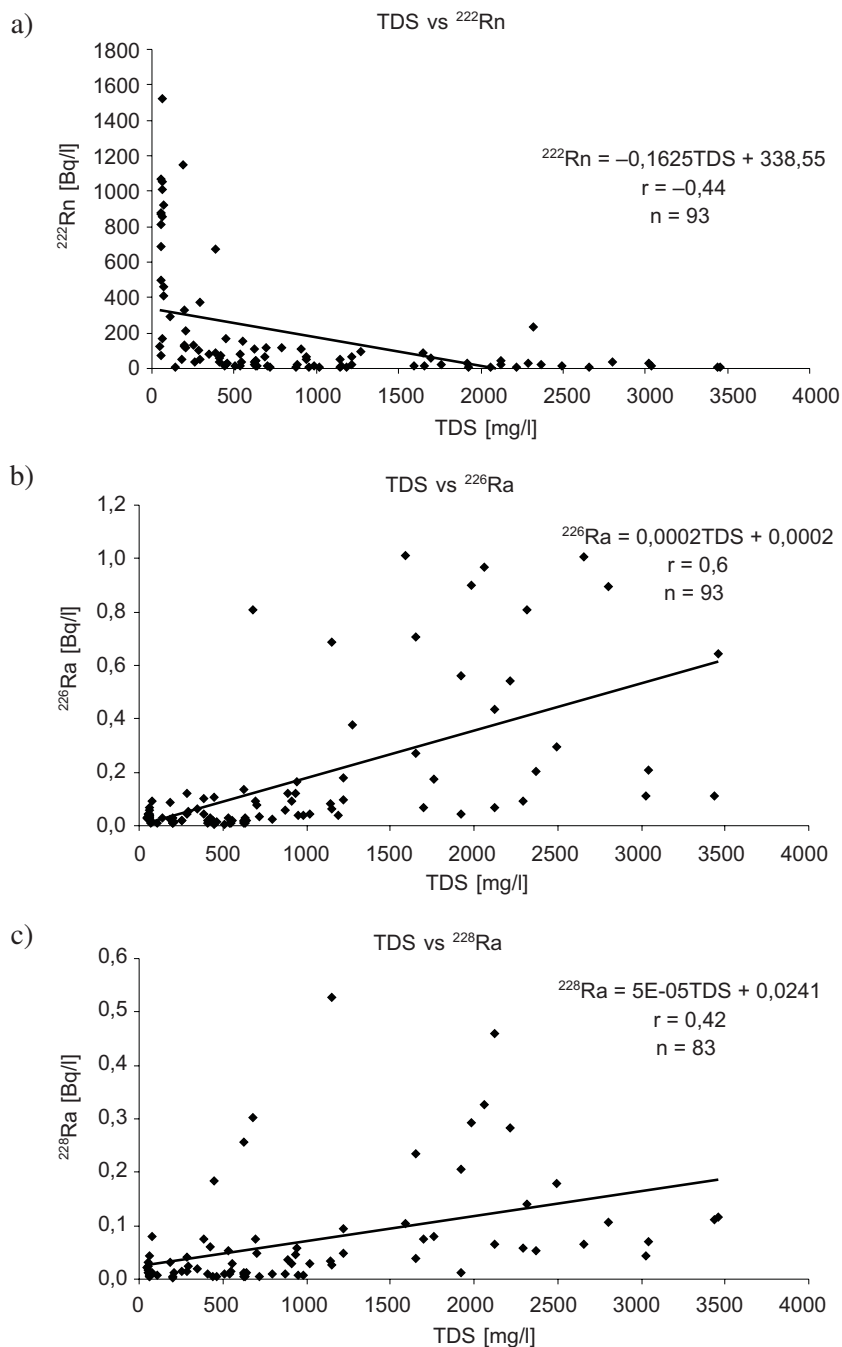
Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla stężeń aktywności oznaczanych radionuklidów oraz całkowitej mineralizacji wody (TDS) w badanych próbach wód przedstawione zostały w tabeli 29. Otrzymano zarówno korelacje wysokie dodatnie, jak i korelacje dodatnie i ujemne przeciętne.

Tabela 29. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla ujęć wód Sudetów (na poziomie istotności $\alpha = 0,05$)

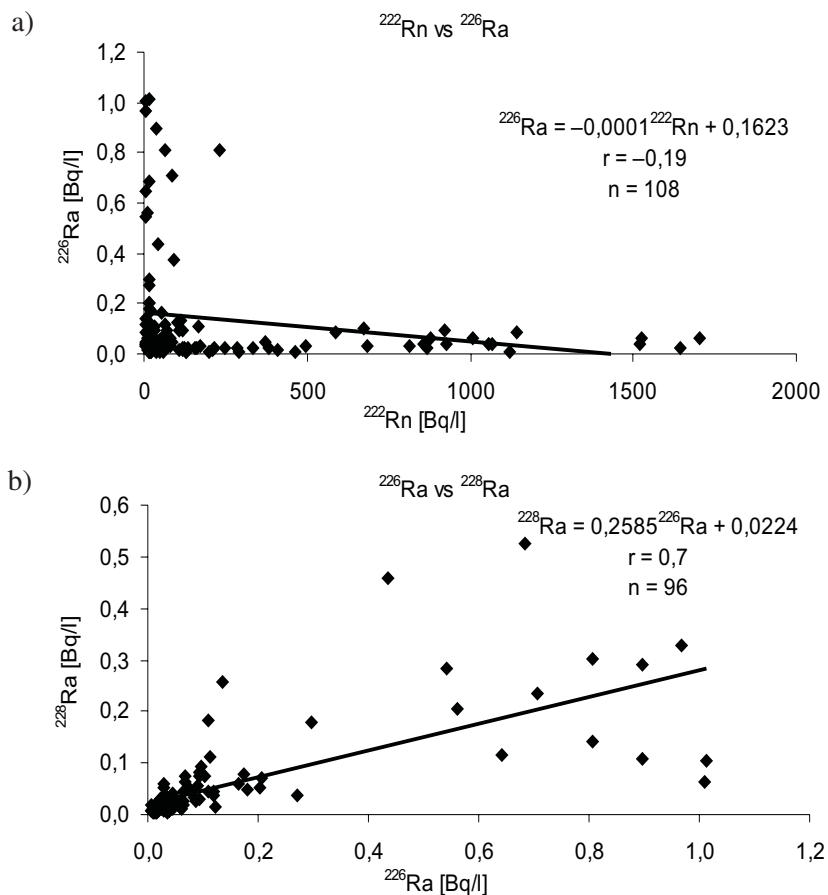
Korelowane pary	Współczynnik korelacji	Liczba korelowanych par
TDS- ²²² Rn	−0,44	93
TDS- ²²⁶ Ra	0,60	93
TDS- ²²⁸ Ra	0,42	83
²²² Rn- ²²⁶ Ra	−0,19	108
²²⁶ Ra- ²²⁸ Ra	0,70	96

Stopień korelacji pomiędzy całkowitą mineralizacją wody TDS a oznaczanymi radionuklidami kształtuje się w granicach od −0,44 do +0,6. Zgodnie z przedstawionym wcześniej rozkładem siły zależności między badanymi wielkościami, oznacza to przeciętny poziom korelacji — ujemnej dla TDS i ²²²Rn oraz dodatniej dla TDS i ²²⁸Ra, a także wysoką korelację dla TDS i ²²⁶Ra (rys. 37). Wynik ten wskazuje na zależne od całkowitej mineralizacji wody wypłukiwanie się ze skał badanych radionuklidów do wody. Dla wód płytszego krążenia o niskiej mineralizacji poziom stężenia radonu jest wyższy, natomiast w przypadku wód głębokiego krążenia o wysokiej mineralizacji poziom stężenia izotopów radu jest wyższy. Na wykresach z rys. 37 zaznaczono równanie regresji liniowej pomiędzy badanymi zmiennymi oraz wartość współczynnika korelacji i liczbę skorelowanych par.

Interesujący jest wynik stopnia korelacji pomiędzy radonem ²²²Rn a jego pierwiastkiem macierzystym ²²⁶Ra ($r = -0,19$) oraz pomiędzy dwoma izotopami radu ($r = +0,7$) (rys. 38). Słaba korelacja ujemna pomiędzy ²²²Rn a ²²⁶Ra wskazuje na wypłukiwanie przez wodę radonu ze skał, a nie na produkcję radonu w wodzie z macierzystego pierwiastka ²²⁶Ra. Wysoką korelację dodatnią pomiędzy dwoma izotopami radu, ²²⁶Ra i ²²⁸Ra, zaobserwowano już wcześniej (K o z ł o w s k a i in. 2007b). Może to oznaczać, że za zawartość radu w wodzie odpowiedzialne są jego chemiczne właściwości, a nie powiązania z szere-



Rys. 37. Wykresy rozrzutu liczebności pomiarów dla TDS w funkcji:
 a — ^{222}Rn , b — ^{226}Ra , c — ^{228}Ra w przypadku wód Sudetów (tabela 25, 29)



Rys. 38. Wykresy rozrzutu liczebności pomiarów:

a — ^{222}Rn i ^{226}Ra , **b** — ^{226}Ra i ^{228}Ra w przypadku wód Sudetów (tabela 25, 29)

Tabela 30. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla ujęć wód Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czerniawa (na poziomie istotności $\alpha = 0,05$)

Korelowane pary	Współczynnik korelacji	Liczba korelowanych par
TDS- ^{234}U	-0,02	20
TDS- ^{235}U	-0,12	10
TDS- ^{238}U	-0,12	18
TDS- ^{226}Ra	0,85	20
TDS- ^{228}Ra	0,63	18
^{238}U - ^{226}Ra	-0,16	18
^{235}U - ^{238}U	0,99	10
^{234}U - ^{238}U	0,97	18

giem rozpadu (szereg uranowo-radowy lub szereg torowy) czy masa radionuklidu. Ponadto wypłukiwanie radu zachodzi w szczelinach skał, gdzie dzięki rozpadom radioaktywnym członów szeregów promieniotwórczych jest on najpierw osadzany w ziarnach tworzących skały zbiornikowe. Przeciwnie zachowanie radu zaobserwowano w wodach fińskich, w których stwierdzono całkowity brak korelacji pomiędzy ^{226}Ra a ^{228}Ra (V e s t e r b a c k a i in. 2006).

Współczynniki korelacji liniowej Pearsona obliczono dodatkowo dla izotopów uranu oraz radu i TDS z regionu Świeradów — Czerniawa (tabela 30).

Stopień korelacji pomiędzy całkowitą mineralizacją wody TDS a izotopami uranu $^{234,235,238}\text{U}$ jest bardzo niski i wynosi $-0,02$ oraz $-0,12$, co oznacza odpowiednio nikły i słaby poziom korelacji ujemnej. Jednocześnie wysokie korelacje dodatnie pomiędzy TDS a izotopami radu, ^{226}Ra i ^{228}Ra , wynoszące odpowiednio $+0,85$ oraz $+0,63$, potwierdzają wyniki otrzymane dla całego regionu Sudetów. Oznacza to, że wraz ze wzrostem całkowitej mineralizacji wody wzrasta również ilość wymywanego ze skał radu, podczas gdy rozpuszczalność uranu w ogóle się nie zwiększa. Przy małych bezwzględnych wartościach stężeń aktywności uranu w wodzie w przypadku dwóch izotopów ^{234}U i ^{238}U należących do jednego szeregu promieniotwórczego otrzymano wysoką korelację dodatnią wynoszącą $r = +0,97$. Ponadto otrzymano prawie pełną korelację dodatnią ($r = +0,99$) pomiędzy protoplastami dwóch szeregów promieniotwórczych, ^{235}U i ^{238}U , jednak liczba korelowanych par była niewielka ($n = 10$).

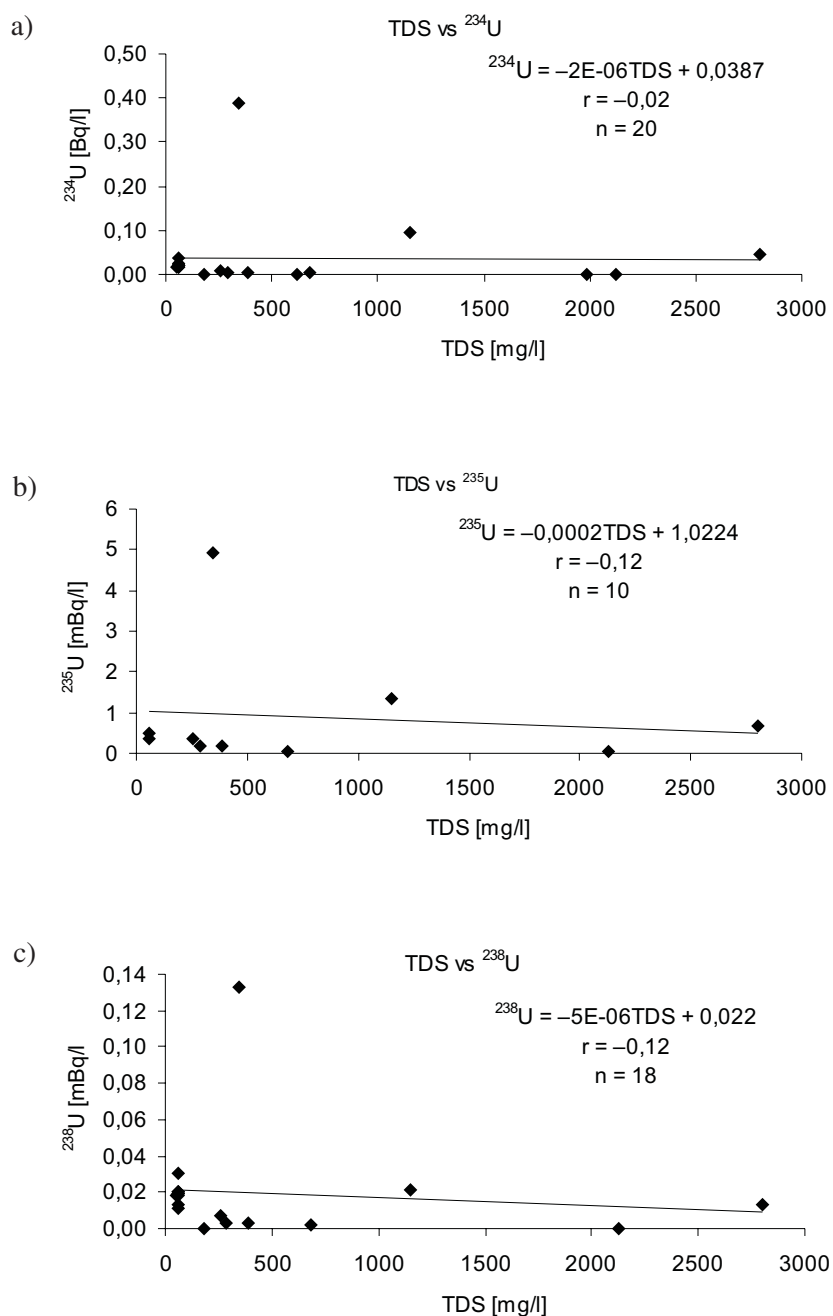
Na rys. 39 przedstawiono wykresy rozrzutu liczebności dla TDS w funkcji $^{234,235,238}\text{U}$ wraz z równaniem regresji liniowej pomiędzy badanymi zmiennymi oraz wartością współczynnika korelacji i liczbą skorelowanych par. Rysunek 40 obrazuje wykresy zależności pomiędzy izotopem ^{238}U a ^{234}U , ^{235}U oraz pochodną ^{226}Ra .

Interesująca jest zależność ^{226}Ra od jego macierzystego izotopu uranu ^{238}U . Otrzymana słaba korelacja ujemna ($r = -0,16$) potwierdza fakt wypłukiwania radu ze skał, a nie jego produkcję w wyniku rozpadu promieniotwórczego ^{238}U bezpośrednio w wodzie. Chemiczne właściwości radu mają decydujące znaczenie na jego zachowanie i obecność w środowisku naturalnym. W polskich wodach podziemnych stężenie aktywności ^{226}Ra nie jest skorelowane ze stężeniem aktywności uranu ^{238}U .

Karpaty Zewnętrzne

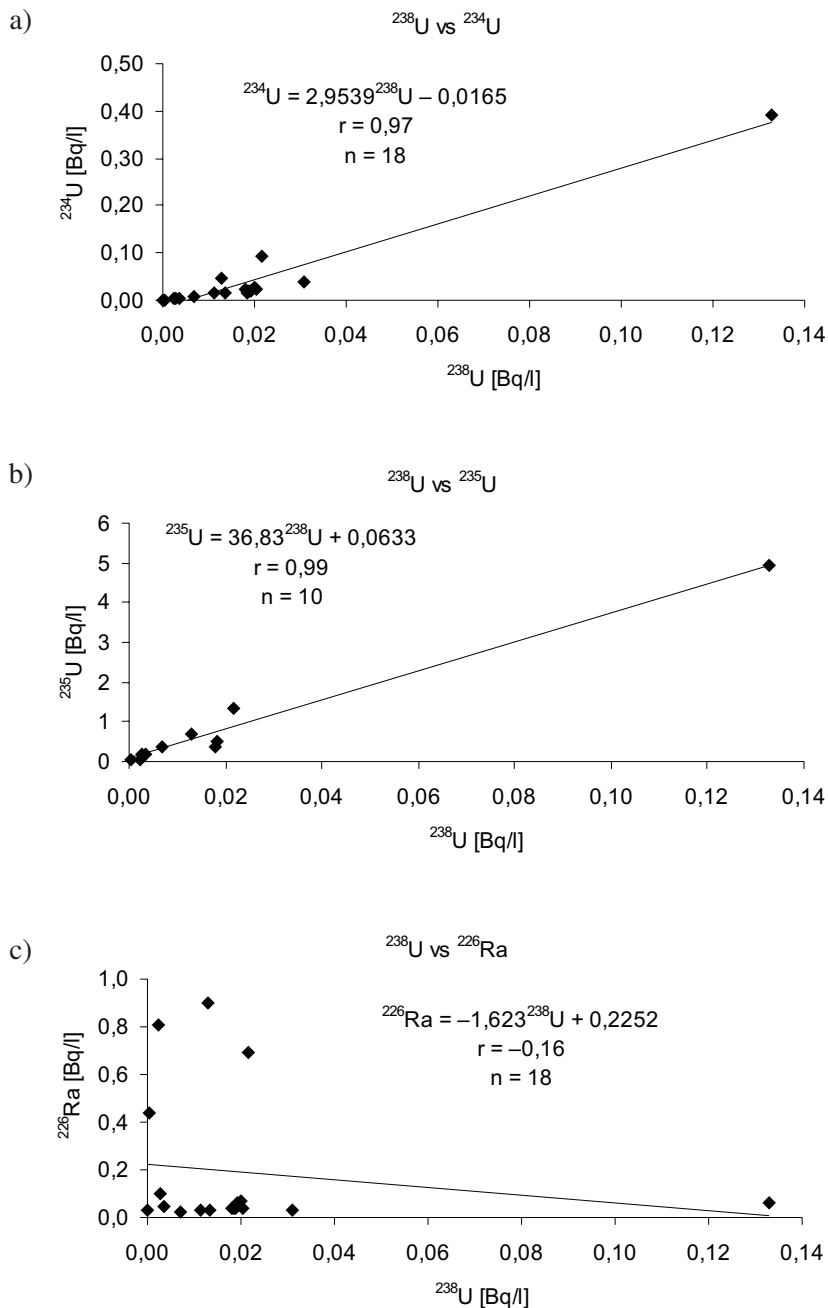
Współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy stężeniami aktywności oznaczanych radionuklidów oraz między stężeniami aktywności a całkowitą mineralizacją wody TDS w badanych próbach wód Karpat Zewnętrznych prezentuje tabela 31.

Współczynnik korelacji liniowej pomiędzy TDS a ^{222}Rn równy $-0,38$ oznacza przeciętną korelację ujemną. Wartości współczynników korelacji dla TDS, ^{226}Ra i ^{228}Ra wynoszące odpowiednio $+0,71$ i $+0,63$ oznaczają wysoką korelację

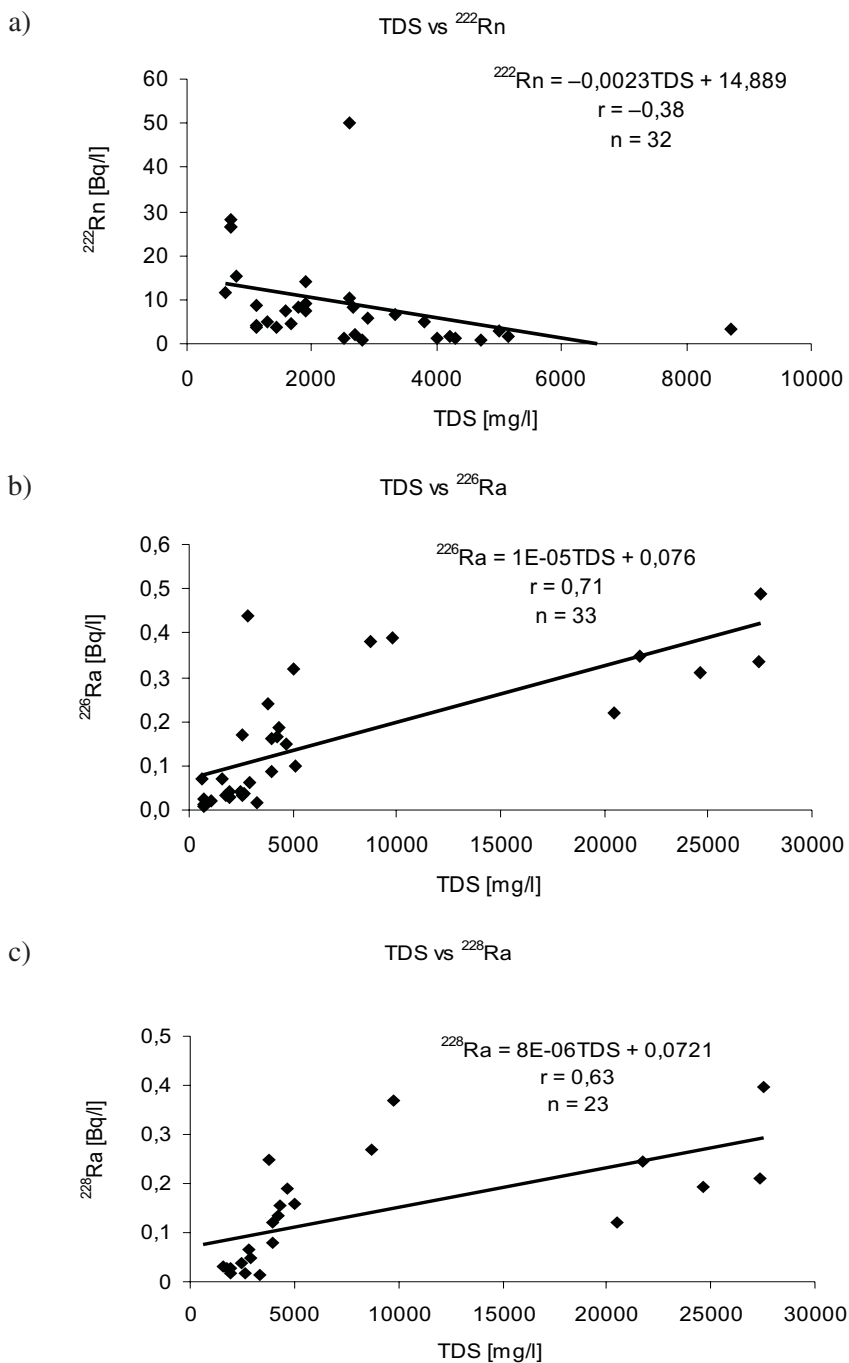


Rys. 39. Wykresy rozrzutu liczebności pomiarów TDS w funkcji:

a — ^{234}U , b — ^{235}U , c — ^{238}U w przypadku wód regionu Świeradów — Czerniawa (tabela 26, 30)

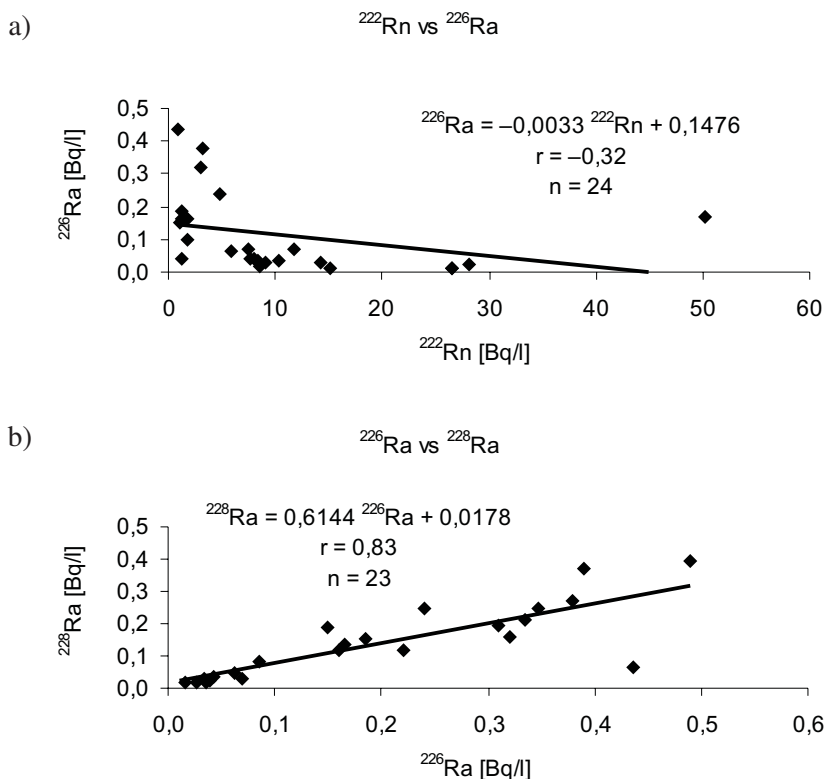


Rys. 40. Wykresy rozrzutu liczebności pomiarów dla ^{238}U w funkcji:
 a — ^{234}U , b — ^{235}U , c — ^{226}Ra w przypadku wód regionu Świeradów — Czerniawa (tabela 25, 26, 30)



Rys. 41. Wykresy rozrzutu liczebności pomiarów TDS w funkcji:

a — ^{222}Rn , b — ^{226}Ra , c — ^{228}Ra w przypadku wód Karpat Zewnętrznych (tabela 28, 31)



Rys. 42. Wykresy rozrzutu liczebności pomiarów:

a — ^{222}Rn i ^{226}Ra , **b** — ^{226}Ra i ^{228}Ra w przypadku wód Karpat Zewnętrznych (tabela 28, 31)

dotadnią. Wartości te są podobne do wyników otrzymanych dla wód z terenu Sudetów. Izotopy radu są wypłukiwane przez wodę krążącą w środowisku skalnym proporcjonalnie do całkowitej mineralizacji (TDS). Należy nadmienić, że badane wody Karpat Zewnętrznych są przeważnie wodami głębokiego krążenia. Znajduje to odzwierciedlenie w niskiej zawartości ^{222}Rn w tych wodach. Wykresy rozrzutu liczebności dla TDS i ^{222}Rn oraz $^{226,228}\text{Ra}$ ilustruje rys. 41.

Tabela 31. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla ujęć wód Karpat Zewnętrznych (na poziomie istotności $\alpha = 0,05$)

Korelowane pary	Współczynnik korelacji	Liczba korelowanych par
TDS- ^{222}Rn	-0,38	32
TDS- ^{226}Ra	0,71	33
TDS- ^{228}Ra	0,63	23
^{222}Rn - ^{226}Ra	-0,32	24
^{226}Ra - ^{228}Ra	0,83	23

Na wykresach zaznaczono również równanie regresji liniowej pomiędzy badanymi zmiennymi oraz wartość współczynnika korelacji i liczbę skorelowanych par.

Stopień korelacji pomiędzy radonem ^{222}Rn a jego pierwiastkiem macierzystym ^{226}Ra wynoszący $r = -0,32$ oznacza przeciętną korelację ujemną i podobnie jak w przypadku Sudetów wskazuje na wypłukiwanie przez wodę radonu ze skał, a nie na produkcję radonu w wodzie z macierzystego pierwiastka ^{226}Ra . Pomiedzy dwoma izotopami radu, ^{226}Ra i ^{228}Ra , otrzymano bardzo wysoką korelację dodatnią wynoszącą $+0,83$. Fakt ten, jak w przypadku wód z Sudetów, sugeruje znaczenie chemicznych właściwości radu, a nie powiązania z szeregiem rozpadu, czyli jego właściwości promieniotwórczych (rys. 42).

12.6. Transfer radionuklidów w środowisku woda – skała

Zróznicowana promieniotwórczość wód podziemnych wynika z faktu, że zawartość pierwiastków promieniotwórczych w skałach skorupy ziemskiej nie jest jednakowa. Stosunkowo najbogatsze w te pierwiastki są kwaśne skały magmowe, najuboższe zaś — zasadowe skały magmowe (UNSCEAR 2002). Głównym czynnikiem wpływającym na promieniotwórczość wód podziemnych jest środowisko skał, przez które woda ta przepływa. Wyższa promieniotwórczość wody może wskazywać na nagromadzenie w głębi ziemi minerałów promieniotwórczych o wyższej koncentracji czy nawet ich złóż. Może być jednak również wynikiem silnego spękania środowiska skalnego, pozwalającego na większy niż w innych obszarach kontakt wody ze skałą.

Miejscowości Świeradów-Zdrój i Czerniawa-Zdrój znane są z występowania w ich rejonie podziemnych wód mineralnych. Są to szczawy wodorowęglanowe, wapniowo-magnezowe i żelaziste o znacznej promieniotwórczości i różnym stopniu mineralizacji (C i ę ż k o w s k i 1990). Wody te szeroko wykorzystywane są w celach uzdrowiskowych do kuracji pitnej, kąpielowej czy inhalacji.

Na terenie Świeradowa-Zdroju występują szczawy $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (Rn) w formie źródeł w kilku grupach. Najwyżej położona grupa siedmiu źródeł im. Marii Curie-Skłodowskiej (MCS 1—7) jest prawdopodobnie usytuowana na przecięciu się dwóch systemów szczelin o kierunkach NNE-SSW i E-W (D o w g i a ł ł o 1969). Drugą grupę tworzą ujęcia położone na terenie i obok Domu Zdrojowego oraz nad rzeką Kwisą. W przypadku tej grupy obecność wód związana jest z dyslokacją o przebiegu NNE-SSW (D o w g i a ł ł o 1969). Są to szczawy słabozmineralizowane, także promieniotwórcze. Skały spotykane w okolicach tych ujęć to głównie gnejsy, granitognejsy, łupki łyszczykowe oraz leukogranity.

W Czerniawie-Zdroju możemy spotkać ujęcia w formie szczaw $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg (Fe)}$. W tym przypadku obecność występujących tam wód podziemnych także związana jest ze strefą dyslokacji tektonicznych, najprawdopodobniej o kierunku podobnym do równoleżnikowego (D o w g i a ł ł o 1969).

Ujęcia wód podziemnych z tego obszaru znane są z podwyższonego stopnia mineralizacji. Najczęściej spotykane skały w obszarze ujęć wód podziemnych w rejonie Czerniawy-Zdroju to także gnejsy, granitognejsy, leukogranity, a przede wszystkim łupki łyszczykowe.

Określenie stężenia aktywności radionuklidów zarówno w wodach podziemnych, jak i w skałach zbiornikowych ujętych wód podziemnych pozwoliło na wyznaczenie współczynników przenikania (transferu) pomiędzy tymi dwoma środowiskami.

12.6.1. Współczynnik transferu

Współczynnik transferu (TF) jest wielkością służącą do ilościowego opisu przenikania pierwiastków promieniotwórczych pomiędzy dwoma elementami środowiska (np. z gleby do rośliny czy z gleby przez rośliny do zwierząt). W tym przypadku pod pojęciem „transfer” rozumie się przenikanie danego izotopu promieniotwórczego ze środowiska skalnego do środowiska wodnego. Wtedy też współczynnik TF zdefiniowany jest jako stosunek stężenia aktywności badanego izotopu w ujęciu wodnym, A_{woda} , do jego stężenia aktywności w otaczającym wodę środowisku skalnym, $A_{skała}$. Przy założeniu, że obie aktywności są podane w tych samych jednostkach wymiarowych, [Bq/kg] dla suchej masy (s.m.), współczynnik transferu jest wielkością bezwymiarową:

$$TF = \frac{A_{woda}}{A_{skała}}, \quad (44)$$

gdzie:

A_{woda} — stężenie aktywności danego izotopu w TDS w wodzie [Bq/kg s.m.],

$A_{skała}$ — stężenie aktywności tego izotopu w skałach zbiornikowych [Bq/kg].

Przez suchą masę (s.m.) rozumie się całkowitą mineralizację wody (TDS), czyli zawartość substancji rozpuszczonych w formie roztworów rzeczywistych i koloidalnych w 1 l wody.

W literaturze można spotkać wiele publikacji na temat transferu radionuklidów pomiędzy różnymi elementami ekosystemu. Najczęściej dotyczą one przenikania pierwiastków z gleby do różnego rodzaju roślin, głównie transferu ^{137}Cs i ^{90}Sr , czasem transuranowców (W a n g i in. 1996; K o e h l e r i in. 2000; U c h i d a i in. 2000; M i e t e l s k i 2003; B a e z a, G u i l l e n 2006). Przenikanie cezu i strontu do roślin zostało bardzo szczegółowo omówione w publi-

kacji Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (IAEA 2001). Cytowane współczynniki transferu TF otrzymane w wielu laboratoriach na świecie w przypadku różnych roślin uprawnych wahają się najczęściej w granicach od 10^{-1} do 10^{-4} ; jednak spotkać można również wartości dużo większe — do $TF = 22$. TF zdefiniowane jest jako stosunek stężenia aktywności zbioru w stanie suchym [Bq/kg] do stężenia aktywności suchej gleby [Bq/kg] zebranej z warstwy wierzchniej 10 cm lub 20 cm. Definicja ta zakłada, że cały system korzeniowy rośliny zawiera się w tej warstwie. Współczynniki transferu omawia również szeroko inna często cytowana publikacja (IAEA 1994), która doczekała się jednak oficjalnej krytyki (Santucci, Voigt 2004), zarzucającej jej nieprecyzyjność oraz nieaktualność ze względu na analizę starych danych (sprzed 20 lat).

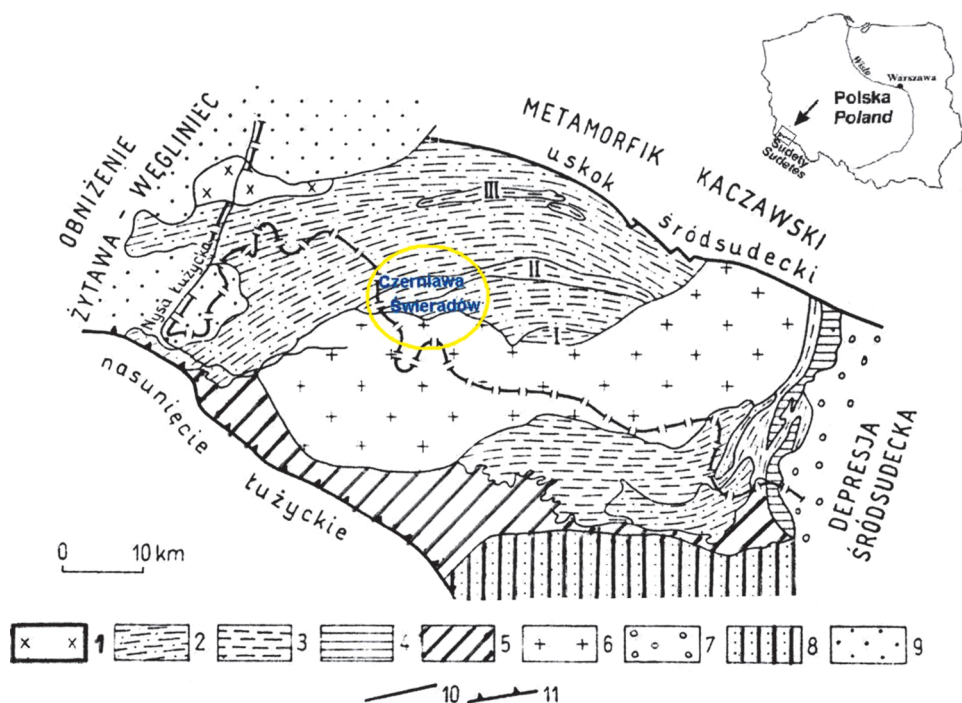
Wartości współczynników transferu ze środowiska skalnego do wody w przypadku promieniotwórczych pierwiastków naturalnych nie były jak dotąd opublikowane. Współczynnik transferu oznacza tu stopień rozpuszczania radionuklidów z różnych rodzajów skał, jakie napotyka przepływająca przez nie woda na obszarze niedającym się tak łatwo zdefiniować, jak w przypadku relacji roślina — gleba.

12.6.2. Uzdrowisko Świeradów – Czerniawa jako typowy przykład budowy geologicznej jednostek krystaliniku sudeckiego

Współczynniki transferu zostały wyznaczone pomiędzy środowiskiem skalnym a przepływającą przez ten ośrodek wodą podziemną na terenie uzdrowisk Świeradów-Zdrój i Czerniawa-Zdrój w Sudetach Zachodnich. Sudety Zachodnie należą do większej jednostki geologicznej, jaką jest blok dolnośląski. Wyróżnia się w nim głównie trzy jednostki geologiczne: łżycką, karkonosko-izerską (region geologiczny poboru prób) i kaczawską (Stupnicka 1989).

Krystalinik karkonosko-izerski (rys. 43) to jednostka tektoniczna ograniczona od północnego wschodu uskokiem śródsudeckim. Jego południowo-zachodnią granicę stanowi nasunięcie łżyckie. Na północnym zachodzie krystalinik karkonoski sąsiaduje z masywem łżyckim, gdzie granicę stanowi strefa depresji trzeciorzędowych leżących między Żytawą i Węgliniec. Na południowym wschodzie rozciąga się on aż do depresji śródsudeckiej. W budowie krystaliniku karkonosko-izerskiego wyróżnić można ciągnący się z zachodu na wschód karkonoski masyw granitoidowy. Przeważa on w krajobrazie Sudetów, będąc tym samym głównym pasmem górskim. Jego osłonę stanowią skały mezometamorficzne oraz epimetamorficzne. Północna część krystaliniku karkonoskiego reprezentowana jest przez serie utworów mezometamorficznych, w których wyróżnić można granitognejsy izerskie. Ich naturalne odsłonięcia można spotkać m.in. w rejonie Świeradowa-Zdroju. Są to skały jasnoszare, grubo- i przeważnie rów-

noziarniste. Tworzą je różne odmiany gnejsów i granitów: gnejsy ciemne, gnejsy jasne, leukogranity oraz granity rumburskie. Obecność tych skał jest najprawdopodobniej wynikiem procesów przeobrażeń utworów osadowych (Stupnicka 1989). Pewną część gnejsów stanowią gnejsy laminowane, które spotkać można np. w korycie potoku Czerniawka w Czerniawie-Zdroju. Gnejsy laminowane są skałami jasnoszarymi, nierówno ziarnistymi, odznaczającymi się występowaniem wyraźnych naprzemianległych lamin łyszczykowych, w obrębie których tkwią różnej wielkości oczka skaleni oraz kwarcu. Wśród granitognejsów obecne są łupki metamorficzne. Reprezentowane są one przez trzy charakterystyczne pasma rozciągające się równoleżnikowo. Tworzą je trzy obszary (na rys. 43 oznaczone jako I, II, III). Pasma Starej Kamienicy o szerokości od 0,5 km do 2 km tworzy łagodny łuk wygięty ku północy. W jego skład wchodzi głównie łupki muskowitzowo-biotytowe i muskowitzowo-chlorynowe z licznymi zawartościami granatów oraz biotytów. W rejonie Czerniawy-Zdroju pasmo to reprezentowane jest przez łupki łyszczykowe, w składzie których możemy spotkać



Rys. 43. Mapa geologiczna krystaliniku karkonosko-izerskiego. Żółtym okręgiem zaznaczono obszar badań Świeradowa-Zdroju i Czerniawy-Zdroju (Stupnicka 1989):

1 — granitoidy zawidowskie, 2 — granitognejsy izerskie, 3 — łupki metamorficzne stref: Szklarskiej Poręby, Starej Kamienicy i Złotnik Lubańskich, 4 — gnejsy, amfibolity i łupki mikowe, 5 — paleozoiczne skały epi-metamorficzne, 6 — granity karkonoskie, 7 — karbon dolny, 8 — czerwony spagowiec, 9 — trzeciorzęd, 10 — uskoki, 11 — nasunięcia

Pasma łupkowe: I — Szklarskiej Poręby, II — Starej Kamienicy, III — Złotnik Lubańskich

wkładki: kwarcu, kwarcytów, soczewek skał wapienno-krzemianowych czy marmurów. W tym rejonie wspomniane skały zawierają mineralizację rudną reprezentowaną głównie przez: sfaleryt, pirotyn, kasteryt czy chalkopiryt. Minerale te tworzą niewielkie soczewki, żyłki oraz zbite nieregularne skupienia.

W kierunku na wschód od granitów karkonoskich występują skały podobne do skał regionu izerskiego. Są to: gnejsy, amfibolity, łupki mikowe i chlorytowe. Epimetamorficzne skały krystaliniku karkonosko-izerskiego odznaczają się na południe i południowy zachód od granitów karkonoskich (rys. 43).

12.6.3. Naturalne radionuklidy ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U w skałach

Z uwagi na różnorodną budowę geologiczną oraz ze względu na dostępność prób skał obszar uzdrowisk Świeradów-Zdrój i Czarniawa-Zdrój został wybrany do szerszej analizy występowania pierwiastków promieniotwórczych i ich migracji w środowisku.

Długi okres tworzenia, niszczenia i przeobrażania się skał w Sudetach spowodował, że w wielu regionach pojawiły się warunki sprzyjające powstawaniu stref skał oraz budujących je minerałów bogatych w pierwiastki promieniotwórcze. Region uzdrowisk jest dobrym przykładem różnorodności występowania skał mających także szerokie zastosowanie przemysłowe. Wyróżnić tu można: gnejsy, leukogranity, łupki łyszczykowe czy kwarcyty. W przypadku gnejsów zasoby są praktycznie nieograniczone. Były one nawet eksploatowane dawniej jako tłuczeń drogowy i materiał budowlany. Leukogranity znajdują zastosowanie w przemyśle ceramicznym, m.in. do produkcji porcelany technicznej czy fajansu, a po odpowiednim zmieleniu mogą służyć jako nośnik preparatów chemicznych, np. w rolnictwie. Kwarcyty, należące do surowców krzemionkowych, znajdują zastosowanie do wyrobu materiałów ogniotrwałych, w przemyśle szklarskim i chemicznym. Łupki łyszczykowe eksploatowane są obecnie jako surowiec dla budownictwa.

Wiadomo, że na wybranym obszarze pomiarowym występują wody podziemne. Miejscowości Świeradów-Zdrój i Czarniawa-Zdrój znane są od lat z działalności uzdrowiskowej, możliwej głównie z uwagi na wody lecznicze występujące w rejonie dyslokacji tektonicznych w okolicy Świeradowa-Zdroju. Wody lecznicze o różnym stopniu zmineralizowania stosowane są zarówno do picia, jak i służą do kąpieli (rozdz. 11). Korzysta się także z torfów pozyskiwanych z torfowisk izerskich dla cennej borowiny, z której okłady znalazły zastosowanie w leczeniu chorób reumatycznych, narządów ruchu czy układu krążenia. Różnorodność budowy geologicznej tego regionu i jej mozaikowy charakter sprawiają, że często w niewielkiej odległości od siebie występują tu wody całkowicie odmienne. Na szczególną uwagę zasługują szczawy o znacznym stężeniu izotopów promieniotwórczych, głównie radonu.

Tabela 32. Rodzaje prób skał pobranych w terenie wraz z przyporządkowanymi im ujęciami wód podziemnych na obszarze Zespołu Uzdrawisk Świeradów — Czarniawa

Kod próby	Miasto	Rodzaj pobranej skały	Związek z ujęciem wody podziemnej
K1	Świeradów-Zdrój	granitognejs (okolice centrum Świeradowa-Zdroju)	1A, 2P, 4P, Górne Zbiorcze, Górne I, Górne II, Marii Curie-Skłodowskiej (MCS 1—2)
K2		leukogranit (obszar ujęć MCS)	MCS 1—7, Sancta Maria
K3		łupek łyszczykowy (wzgórze Zajęcznik)	—
K4		łupek łyszczykowy (kamieniołom Orłowice)	—
K5		leukogranit (około 400 m na W od ujęć MCS)	Sancta Maria, MCS 1—7
K6		granitognejs porfiroblastyczny (potok Sancta Maria, około 200 m na S od ujęcia Sancta Maria)	1A, 2P, 4P, Górne Zbiorcze, Górne I, Górne II, MCS 1—2
K7		gnejs drobnoziarnisty (potok Świeradówka)	1A, 2P, 4P, Górne Zbiorcze, Górne I, Górne II, MCS 1—2
K8		granitognejs średnio- i gruboziarnisty (ujęcie Zofia)	1A, 2P, 4P, Górne Zbiorcze, Górne I, Górne II, MCS 1—2
K9		gnejs drobnoziarnisty (potok Sancta Maria, około 200 m na S od ujęcia Sancta Maria)	1A, 2P, 4P, Górne Zbiorcze, Górne I, Górne II, MCS 1—2
K10		gnejs słojuowo-oczkowy (gołoborze na S od Stogu Izerskiego około 1040 m n.p.m.)	1A, 2P, 4P, Górne Zbiorcze, Górne I, Górne II, MCS 1—2
K11	Czarniawa-Zdrój	łupek łyszczykowy (około 300 m na S od Domu Zdrojowego)	P2, NR4, NR1
K12		łupek łyszczykowy z żyłą kwarcową (około 200 m na NE od Domu Zdrojowego i około 150—200 m na S od „Groty” nad Czarnym Potokiem)	P2, NR4, NR1
K13		leukogranit (około 400 m na SE od Domu Zdrojowego, w dolinie Czarnego Potoku)	NR4, NR1
K14		gnejs oczkowy (pogranicze koło starych ujęć w parku)	P1, P2
K15		łupek łyszczykowy z granatami i żyłami kwarcu (tzw. Grota nad Czarnym Potokiem)	NR4, NR1, P2
K16		gnejs drobnoziarnisty (gołoborze na NW od Stogu Izerskiego)	P1, P2
K17		kwarcyt (około 300 m na S od Domu Zdrojowego)	NR4, NR1

Materiał skalny przeznaczony do badań uzyskano w ramach współpracy z naukowcami z Politechniki Wrocławskiej (LHPWr). Stanowiło go siedemnaście prób skał, w których przeważały wymienione wcześniej skały metamorficzne charakterystyczne dla badanego regionu, reprezentowane przez: granitognejsy (próbki: K1, K6, K8), gnejsy (K7, K9, K10, K14, K16), łupki łyszczykowe

Tabela 33. Stężenie aktywności radionuklidów w próbach skał [Bq/kg] oraz stosunki izotopowe pomiędzy radionuklidami

Kod próby	^{226}Ra	$\pm\Delta^{226}\text{Ra}$	^{228}Ra	$\pm\Delta^{228}\text{Ra}$	^{234}U	$\pm\Delta^{234}\text{U}$	^{238}U	$\pm\Delta^{238}\text{U}$	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{226}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}}$	$\pm\Delta\frac{^{226}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}}$	$\frac{^{226}\text{Ra}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{226}\text{Ra}}{^{238}\text{U}}$	$\pm\Delta\frac{^{226}\text{Ra}}{^{238}\text{U}}$
K1	30	1	28	3	46	2	48	2	0,95	0,06	1,07	0,12	1,62	0,09	1,62	0,09
K2	36	1	27	3	44	2	47	2	0,94	0,07	1,33	0,15	1,30	0,07	1,30	0,07
K3	21	1	32	4	12	1	15	1	0,84	0,06	0,66	0,09	0,69	0,05	0,69	0,05
K4	38	2	47	5	38	5	38	5	1,02	0,17	0,81	0,10	0,99	0,13	0,99	0,13
K5	55	2	36	3	49	3	71	5	0,69	0,07	1,53	0,14	1,28	0,10	1,28	0,10
K6	48	2	30	5	66	4	67	4	0,99	0,08	1,60	0,27	1,40	0,10	1,40	0,10
K7	64	2	37	5	97	10	99	10	0,98	0,14	1,73	0,24	1,55	0,17	1,55	0,17
K8	103	3	39	5	71	4	63	4	1,12	0,09	2,64	0,35	0,61	0,04	0,61	0,04
K9	90	2	36	3	95	4	75	3	1,27	0,08	2,50	0,22	0,83	0,04	0,83	0,04
K10	94	3	39	5	85	12	89	13	0,95	0,19	2,41	0,32	0,95	0,14	0,95	0,14
K11	32	2	36	5	37	2	39	2	0,96	0,08	0,89	0,14	1,21	0,10	1,21	0,10
K12	52	2	30	3	45	3	42	2	1,08	0,09	1,73	0,19	0,80	0,06	0,80	0,06
K13	56	2	30	4	52	4	52	4	1,00	0,11	1,87	0,26	0,93	0,08	0,93	0,08
K14	28	2	25	4	19	1	20	1	0,98	0,08	1,12	0,20	0,70	0,06	0,70	0,06
K15	31	2	30	4	22	2	26	2	0,87	0,10	1,03	0,15	0,83	0,08	0,83	0,08
K16	61	2	42	4	55	7	50	7	1,09	0,20	1,45	0,15	0,82	0,11	0,82	0,11
K17	2	1	<1		2	0,2	2	0,2	0,98	0,14	—		1,00	0,51	1,00	0,51

(K3, K4, K11, K12, K15) czy kwarcyty (K17). Osobną, niewielką grupę stanowią skały magmowe reprezentowane przez leukogranit (K2, K5, K13). Próbkę skał starano się pobierać w sąsiedztwie ujęć wód podziemnych. Skały te dobrano w taki sposób, aby reprezentowały skały zbiornikowe wszystkich badanych i ujmowanych w Świeradowie-Zdroju i Czerniawie-Zdroju wód podziemnych. Szczegółowy opis miejsc poboru prób zamieszczono w tabeli 32. Stężenia aktywności radionuklidów w próbach skał otrzymane techniką spektrometrii γ (izotopy ^{226}Ra , ^{228}Ra) i spektrometrii α (izotopy ^{234}U , ^{238}U) przedstawione zostały w tabeli 33 wraz ze stosunkami izotopowymi pomiędzy pierwiastkami tego samego szeregu promieniotwórczego ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$), a także różnych szeregów promieniotwórczych ($^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$).

Wartość średnia oraz mediana stosunku $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynoszą 1, co oznacza równowagę promieniotwórczą pomiędzy tymi izotopami w skałach. Dla radu średnia oraz mediana stosunku $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ wynosi 1,5. W przypadku stosunku pomiędzy stężeniami ^{238}U i ^{226}Ra wartości wahają się od $0,61 \pm 0,04$ do $1,62 \pm 0,09$, ze średnią równą 1,03 i medianą wynoszącą 0,95. Wartości większe od 1 mogą świadczyć o silniejszym wypłukiwaniu przez wodę podziemną radu niż uranu, co znajduje odzwierciedlenie w wartościach stężeń aktywności ich izotopów w wodzie. Otrzymano także kilka wartości mniejszych od jednośc, co może sugerować wtórne strącanie radu z wody na szczelinach skalnych.

12.6.4. Współczynniki transferu radu i uranu w środowisku skała – woda

Stężenia aktywności izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra oraz TDS dla ujęć wód podziemnych występujących w obszarze poboru próbek przedstawiono w tabeli 25, natomiast stężenia aktywności izotopów uranu — w tabeli 26. Wartości te zostały następnie przeliczone z jednostek [Bq/l] na [Bq/kg s.m.], uwzględniając całkowitą mineralizację TDS wody podziemnej.

W celu wyznaczenia współczynnika transferu skała – woda każdej wodzie podziemnej przyporządkowano skały zbiornikowe. Wody podziemne wraz z ich skałami zbiornikowymi zostały zestawione w tabeli 34.

Mając przyporządkowane grupy skał do wód podziemnych z poszczególnych ujęć, dla każdej z grup skał wyznaczono średnie stężenie aktywności izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U oraz ^{238}U . Współczynnik transferu TF dla wód podziemnych z każdego ujęcia wodnego przedstawiono odpowiednio dla izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U i ^{238}U w tabelach 35—38.

Otrzymane współczynniki transferu TF mają najczęściej wartości większe od jednośc i zawierają się w zakresach: dla ^{226}Ra od $1,1 \pm 0,1$ do $26,5 \pm 1,9$, dla ^{228}Ra od $1,1 \pm 0,1$ do $21,9 \pm 18,1$, dla ^{234}U od $0,02 \pm 0,01$ do $14,7 \pm 3,0$ oraz dla ^{238}U od $0,05 \pm 0,01$ do $6,9 \pm 1,5$. Najwyższą wartość $TF(^{226}\text{Ra})$ odnotowano dla ujęcia MCS-3 w Świeradowie-Zdroju. Skały sąsiadujące z tym ujęciem to

Tabela 34. Wody podziemne wraz z przyporządkowanymi im skałami zbiornikowymi

Miasto	Ujęcie wody podziemnej	Przyporządkowane skały według kodu prób
Świeradów-Zdrój	Górne I Górne II Górne Zbiornicze III 1A 2P 4P	granitognejsy oraz gnejsy (kod próby: K1, K6, K7, K8, K9, K10)
	Sancta Maria	leukogranity (kod próby: K2, K5)
	MCS 1 MCS 2	granitognejsy, leukogranity i gnejsy (kod próby: K1, K2, K5, K6, K7, K9, K10)
	MCS 3 MCS 4 MCS 5 MCS 6 MCS 7	leukogranity (kod próby: K2, K5)
Czerniawa-Zdrój	NR 1 NR 4	łupki łyszczykowe, kwarcyty, leukogranity (kod próby: K11, K12, K13, K15, K17)
	P 1	gnejsy (kod próby: K14, K16)
	P 2	gnejsy i łupki łyszczykowe (kod próby: K11, K12, K14, K15, K16)

leukogranity. Wartość najniższą $TF(^{226}\text{Ra})$ otrzymano dla ujęcia Górne II w Świeradowie-Zdroju. Sąsiadujące skały to gnejsy oraz granitognejsy. Najwyższą wartość $TF(^{228}\text{Ra})$ uzyskano również w przypadku ujęcia MCS-3 w Świeradowie-Zdroju. Wartości najniższe $TF(^{228}\text{Ra})$ otrzymano dla ujęć Górne II w Świeradowie-Zdroju oraz nr 4 w Czerniawie-Zdroju. Skały sąsiadujące z ujęciem nr 4 to gnejsy oraz łupki łyszczykowe. W przypadku izotopów uranu największy $TF(^{234}\text{U})$ uzyskano dla wody z ujęcia 4P w Świeradowie-Zdroju, przepływającej przez gnejsy i granitognejsy. Najniższy $TF(^{234}\text{U})$ odnotowano dla przenikania radionuklidów do wody z ujęcia P2 w Czerniawie-Zdroju. W tym obszarze znajdują się gnejsy i łupki łyszczykowe. Największy $TF(^{238}\text{U})$ odnotowano dla wody MCS-2 w Świeradowie-Zdroju płynącej przez gnejsy, granitognejsy oraz leukogranity, a najmniejszy — dla ujęcia 1A ze Świeradowa-Zdroju w obrębie gnejsów i granitognejsów.

Jak wynika z uzyskanych rezultatów, na wielkość TF nie ma wpływu rodzaj skały zbiornikowej. Duże i małe wartości TF otrzymano dla różnych rodzajów skał, które charakteryzują się inną zawartością pierwiastków promieniotwórczych. Największe stężenia aktywności ^{226}Ra w gnejsach i granitognejsach otaczających ujęcia Górne I, II, III, 1A, 2P, 4P nie znalazły odzwierciedlenia w wysokich TF , a wręcz przeciwnie — w przypadku tych ujęć współczynniki TF należały do niższych (tabela 35). Wartości ^{228}Ra dla wszystkich otaczających skał są dość podobne i wynoszą około 33 Bq/kg, natomiast wartości TF wahają się w szerokich grani-

Tabela 35. Zestawienie stężeń aktywności ²²⁶Ra w wodach podziemnych oraz skalach zbiornikowych wraz z wyznaczonym współczynnikiem transferu

Miasto	Ujęcie wodne	²²⁶ Ra [Bq/l] woda	$\pm\Delta^{226}\text{Ra}$ [Bq/l] woda	²²⁶ Ra [Bq/kg s.m.] woda	$\pm\Delta^{226}\text{Ra}$ [Bq/kg s.m.] woda	²²⁶ Ra [Bq/kg] skała	$\pm\Delta^{226}\text{Ra}$ [Bq/kg] skała	TF (²²⁶ Ra)	$\pm\Delta\text{TF}$
Świeradów- Zdrój	Górne I	0,045	0,004	173	15	71,5 \pm 0,9		2,4	0,2
	Górne II	0,020	0,002	78,1	7,5			1,1	0,1
	Górne Zbiornice	0,103	0,010	258	25			3,6	0,4
	1A	0,81	0,22	1 186	318			16,6	4,4
	2P	0,90	0,19	454	96			6,3	1,3
	4P	0,06	0,01	173	34			2,4	0,5
	Sancta Maria	0,042	0,002	727	45	45,5 \pm 1,1		16,0	1,1
	MCS 1	0,030	0,003	509	47	59,6 \pm 0,7		8,5	0,8
	MCS 2	0,029	0,002	476	37			8,0	0,6
	MCS 3	0,066	0,005	1207	82	45,5 \pm 1,1		26,5	1,9
Czerniawa- Zdrój	MCS 4	0,06	0,01	984	92			21,6	2,1
	MCS 5	0,04	0,01	645	139			14,2	3,1
	MCS 6	0,035	0,002	509	35			11,2	0,8
	MCS 7	0,039	0,005	667	76			14,7	1,7
	NR 1	0,03	0,01	163	56	34,6 \pm 0,8		4,7	1,6
	NR 4	0,90	0,20	321	73			9,3	2,1
	P 1	0,69	0,18	598	154	44,5 \pm 1,4		13,4	3,5
	P 2	0,44	0,08	207	36	40,8 \pm 0,9		5,1	0,9

Tabela 36. Zestawienie stężeń aktywności ^{228}Ra w wodach podziemnych oraz skałach zbiornikowych wraz z wyznaczonym współczynnikiem transferu

Miasto	Ujęcie wodne	^{228}Ra [Bq/l] woda	$\pm\Delta^{228}\text{Ra}$ [Bq/l] woda	^{228}Ra [Bq/kg s.m.] woda	$\pm\Delta^{228}\text{Ra}$ [Bq/kg s.m.] woda	^{228}Ra [Bq/kg] skała	$\pm\Delta^{228}\text{Ra}$ [Bq/kg] skała	TF (^{228}Ra)	$\pm\Delta\text{TF}$
Świeradów- Zdrój	Górne I	0,04	0,02	138	69	34,6 \pm 1,8		4,0	2,0
	Górne II	0,01	0,01	39	39			1,1	1,1
	Górne Zbiornice	0,07	0,03	181	78			5,2	2,3
	1A	0,30	0,09	439	132			12,7	3,9
	2P	0,29	0,06	146	30			4,2	0,9
	4P	0,020	0,006	58	18			1,7	0,5
	Sancta Maria	0,011	0,005	182	98			5,8	3,1
	MCS 1	0,006	0,004	170	68	33,0 \pm 1,5		5,1	2,1
	MCS 2	<0,03		—				—	
	MCS 3	0,04	0,03	690	567	31,5 \pm 2,1		21,9	18,1
	MCS 4	0,014	0,004	164	66			5,2	2,1
	MCS 5	0,009	0,004	161	57			5,1	1,8
Czerniawa- Zdrój	MCS 6	0,005	0,002	76	25			2,4	0,8
	MCS 7	0,008	0,004	167	67			5,3	2,1
	NR 1	0,03	0,02	174	87	31,5 \pm 1,8		5,5	2,8
	NR 4	0,11	0,02	38	7			1,2	0,2
	P 1	0,53	0,11	457	87	33,5 \pm 2,1		13,6	2,7
	P 2	0,46	0,09	217	40			6,6	1,3

Tabela 37. Zestawienie stężeń aktywności ²³⁴U w wodach podziemnych oraz skałach zbiornikowych wraz z wyznaczonym współczynnikiem transferu

Miasto	Ujęcie wodne	²³⁴ U [mBq/l] woda	±Δ ²³⁴ U [mBq/l] woda	²³⁴ U [Bq/kg s.m.] woda	±Δ ²³⁴ U [Bq/kg s.m.] woda	²³⁴ U [Bq/kg] skała	±Δ ²³⁴ U [Bq/kg] skała	TF (²³⁴ U)	±ΔTF
Świeradów- Zdrój	Górne I	3,8	0,5	13,2	1,6	77 ±15		0,2	0,0
	Górne II	6,4	0,6	25,1	2,4			0,3	0,1
	Górne Zbiorecze	2,8	0,4	7,2	1,0			0,09	0,02
	1A	4,3	0,7	6,3	1,0			0,08	0,02
	2P	<0,5		—				—	
	4P	390	29	1130	82			14,7	3,0
	Sancta Maria	15,5	1,4	281	26	46 ±4	6,1	0,8	
Czerniawa- Zdrój	MCS 1	15,4	1,3	261	23	69 ±14		3,8	0,9
	MCS 2	39,1	3,0	620,3	48,0			9,0	2,0
	MCS 3	25,9	2,6	447	44			9,7	1,3
	MCS 4	20,7	1,6	340	26	46 ±4		7,3	0,8
	MCS 5	21,0	1,8	338	30			7,3	0,9
	MCS 6	16,6	1,4	282	24			6,1	0,7
	MCS 7	21,6	1,9	359	32			7,8	1,0
	NR 1	0,8	0,3	4,3	1,4	32 ±5		0,1	0,0
	NR 4	46,9	3,9	16,7	1,4			0,5	0,1
	P 1	93,4	6,9	81	6	37 ±6	2,2	0,4	
P 2	1,5	0,4	0,7	0,2	36 ±7	0,02	0,01		

Tabela 38. Zestawienie stężeń aktywności ^{238}U w wodach podziemnych oraz skałach zbiornikowych wraz z wyznaczonym współczynnikiem transferu

Miasto	Ujęcie wodne	^{238}U [mBq/l] woda	$\pm\Delta^{238}\text{U}$ [mBq/l] woda	^{238}U [Bq/kg s.m.] woda	$\pm\Delta^{238}\text{U}$ [Bq/kg s.m.] woda	^{238}U [Bq/kg] skała	$\pm\Delta^{238}\text{U}$ [Bq/kg] skała	TF (^{238}U)	$\pm\Delta\text{TF}$
Świeradów- Zdrój	Górne I	3,4	0,4	11,8	1,5	74 \pm 15		0,2	0,0
	Górne II	7,0	0,6	27,3	2,5			0,4	0,1
	Górne Zbiorcze	2,8	0,4	7,3	1,0			0,1	0,02
	1A	2,4	0,5	3,5	0,7			0,05	0,01
	2P	<0,5		—				—	
	4P	133	10	384	29	59 \pm 5		5,2	1,1
	Sancta Maria	18,2	1,6	332	29			5,7	0,7
	MCS 1	11,3	1,0	192	18			2,7	0,6
	MCS 2	30,8	2,4	489	39	71 \pm 15		6,9	1,5
	MCS 3	20,1	2,1	347	36			5,9	0,8
	MCS 4	19,4	1,5	318	25	59 \pm 5		5,4	0,6
Czerniawa- Zdrój	MCS 5	19,0	1,7	306	27			5,2	0,6
	MCS 6	13,5	1,2	229	21			3,9	0,5
	MCS 7	20,3	1,8	339	31			5,8	0,7
	NR 1	<0,5		—		32 \pm 5		—	
	NR 4	12,9	1,3	4,6	0,5			0,14	0,03
	P 1	21,5	1,8	18,7	1,6	35 \pm 5		0,5	0,1
	P 2	<0,5		—				—	

cach (tabela 36). W przypadku obu izotopów uranu sytuacja jest bardzo podobna. Najwyższe koncentracje uranu otrzymano dla pierwszej grupy ujęć wodnych (tabela 37 i 38), natomiast wartości TF są tam bardzo zróżnicowane. Wielkość TF determinują zatem inne niż stopień promieniotwórczości skał czynniki.

Na wartość TF nie ma również wpływu sama wielkość całkowitej mineralizacji wody TDS. Duże $TF(^{226}\text{Ra})$ otrzymano na przykład dla niskozmineralizowanych wód ujęć Marii Curie-Skłodowskiej (MCS 1—7), a małe $TF(^{226}\text{Ra})$ — w przypadku wysokozmineralizowanej wody z ujęcia P2 w Czerniawie-Zdroju. Wydaje się, że w przypadku izotopu ^{226}Ra istotny jest duży stopień korelacji ($r = 0,6$) pomiędzy wartościami TDS a stężeniami aktywności radionuklidu w ujęciach wód podziemnych. Jest to przyczyną otrzymania dużych wartości stężeń ^{226}Ra na 1 kg suchej masy w wodach nawet o niskiej mineralizacji, co tym samym skutkuje wysokimi wartościami TF dla tych wód. W przypadku uranu sytuacja wygląda zupełnie inaczej. Nikła korelacja dodatnia pomiędzy wartościami TDS a stężeniami ^{234}U ($r = 0,02$) i nikła korelacja ujemna pomiędzy TDS a ^{238}U ($r = -0,07$) są powodem braku wymienionych efektów.

Innego uzasadnienia zróżnicowanych wartości TF można szukać, odwołując się do chemizmu wód podziemnych. Wody tego regionu bogate są najczęściej w naturalny dwutlenek węgla CO_2 . Ten dobrze rozpuszczalny gaz w krążącej wodzie ma wpływ na jej chemiczną agresywność w środowisku skalnym. W efekcie od wód nasyconych CO_2 można oczekiwać większej skłonności do wypłukiwania minerałów ze skał, w tym izotopów promieniotwórczych. Można przypuszczać, że niższe wartości współczynnika transferu odzwierciedlają mniejszą agresywność wód podziemnych w rozpuszczaniu skał.

Czynnikami wywierającymi wpływ na stopień wymywania izotopów ze skał mogą być ponadto: temperatura wody, głębokość krążenia czy mieszanie się wód różnych typów. Istotna jest także powierzchnia kontaktu woda — skała. Większego transferu radionuklidów można oczekiwać w strefach spękań skał.

12.7. Równowaga promieniotwórcza radionuklidów w badanym środowisku Sudetów i Karpat Zewnętrznych

Mieszanina substancji radioaktywnych może zachowywać się w przyrodzie w różny sposób w zależności od tego, czy układ jest odizolowany od warunków zewnętrznych, czy też nie. W równowadze stężenie aktywności radionuklidów pochodnych jest równe aktywności odpowiednich nuklidów macierzystych. W stanie braku równowagi stosunek pomiędzy różnymi radionuklidami szeregu nie jest równy jedności. W środowisku naturalnym równowaga promieniotwórcza z reguły nie jest zachowana. Zazwyczaj zaburzają ją różnice we właściwo-

ściach fizykochemicznych substancji macierzystej i pochodnej, np. różnice w rozpuszczalności, w stanie skupienia itp., powodujące usuwanie substancji pochodnej z danego ekosystemu. Brak równowagi może być scharakteryzowany stosunkiem zarówno pomiędzy różnymi radionuklidami jednego szeregu, jak i między różnymi izotopami danego pierwiastka.

W źródłanych wodach podziemnych Sudetów mediana stężenia aktywności ^{222}Rn (56 Bq/l) jest 1425 razy większa od mediany swego izotopu macierzystego ^{226}Ra (0,04 Bq/l) (tabela 24), a dla obszaru Świeradów — Czerniawa 3 tys. razy większa od mediany izotopów uranu ^{234}U i ^{238}U (wynoszących odpowiednio — 0,016 Bq/l i 0,018 Bq/l) (rozdz. 12.3.2). Radon jest o wiele bardziej mobilny w wodzie podziemnej niż uran czy rad, których mobilność zależy od stopnia mineralizacji wody, stężenia pH itp. Nawet dla wód Karpat Zewnętrznych, które nie należą do wód radonowych, gdyż maksymalne zanotowane stężenie aktywności ^{222}Rn wynosiło 50 ± 5 Bq/l (rozdz. 12.4), stosunek $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ mieścił się w granicach od 2 do 2656. W wodach Sudetów maksymalny zanotowany stosunek $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ wyniósł 179 tys.

Rozpuszczalność i mobilność różnych radionuklidów różni się w zależności od składu chemicznego wody, zatem można oczekiwać różnych korelacji i stosunków pomiędzy izotopami. Przykładem może tu być ^{226}Ra , który jest dobrze rozpuszczalny w solankach, podczas gdy rozpuszczalność ^{238}U nie zwiększa się ze wzrastającą mineralizacją wód. W przypadku wód z regionu Świeradów — Czerniawa współczynnik korelacji liniowej pomiędzy całkowitą mineralizacją TDS a ^{226}Ra wynosi $r = +0,85$, co oznacza bardzo wysoką korelację dodatnią, natomiast dla TDS i ^{238}U $r = -0,18$ co świadczy o słabej korelacji ujemnej (rozdz. 12.5).

Rozważając stosunek $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ w wodach tego regionu, stwierdzono, że wahał się on w zakresie od $0,003 \pm 0,001$ do $2,21 \pm 0,47$, ze wszystkimi wynikami, z wyjątkiem jednego, poniżej jedności (mediana równa 0,35). Widać więc, że uran w wodach podziemnych jest znacznie gorzej transportowany niż ^{226}Ra . Dla porównania — stosunek $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ dla wód butelkowanych obszaru Karpat Zewnętrznych zawierał się w zakresie od 0,002 do 0,6 z medianą równą 0,02, co całkowicie potwierdza wcześniejsze rozważania (K o z ł o w s k a i in. 2007a).

Stosunek dwóch izotopów radu $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ w przypadku wód Sudetów wahał się w granicach od $0,50 \pm 0,04$ do $15,5 \pm 4,2$, natomiast dla wód Karpat Zewnętrznych — od $0,8 \pm 0,1$ do $6,7 \pm 6,5$. Potwierdza to światowe dane literaturowe w tym zakresie (rozdz. 2.2.2). Izotopy ^{226}Ra i ^{228}Ra należą do dwóch różnych szeregów promieniotwórczych. Z uwagi na różne stężenie ich izotopów macierzystych w skałach, a także różny czas połowicznego zaniku (odpowiednio — 1620 lat i 5,8 lat) nie można oczekiwać równowagi promieniotwórczej pomiędzy nimi w przyrodzie.

Na podstawie danych z tabeli 26 dla wód obszaru Świeradów — Czerniawa (rozdz. 12.3.2) wyznaczony został stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Jego wartość wynosi od

0,85 \pm 0,11 do 4,33 \pm 0,48, z większością wyników powyżej 1 (mediana 1,3), co świadczy o braku równowagi promieniotwórczej pomiędzy tymi izotopami. W przypadku wód butelkowanych Karpat Zewnętrznych stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynosił od 1,6 aż do 10 (K o z ł o w s k a i in. 2007a). Model tłumaczący powody niższego stężenia aktywności pierwiastka macierzystego, jakim jest ^{238}U w stosunku do swej pochodnej ^{234}U , omówiono w rozdz. 3.4.

Stosunki stężeń aktywności omawianych izotopów w skałach otaczających ujęcia wodne na terenie uzdrowisk Świeradów — Czerniawa przedstawiają się zupełnie inaczej (rozdz. 12.6). Stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ waha się w zakresie od 0,70 \pm 0,07 do 1,30 \pm 0,08 (tabela 33), natomiast mediana i średnia arytmetyczna wynoszą 1. Świadczy to o równowadze promieniotwórczej pomiędzy tymi izotopami. Interesujący wynik uzyskano w przypadku stosunku $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$, który wahał się od 0,61 \pm 0,04 do 1,62 \pm 0,09, również ze średnią arytmetyczną i medianą równą 1. Wskazuje to na stan równowagi pomiędzy członami szeregu promieniotwórczego, znacznie oddalonymi w nim od siebie. Stosunek $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ dla skał na tym terenie wynosił od 0,66 \pm 0,09 do 2,64 \pm 0,35, ze średnią arytmetyczną i medianą równą 1,5.

13. Roczne dawki efektywne od spożywanych radionuklidów

13.1. Zastosowanie wód podziemnych

W niektórych regionach, w tym również na terenie południowej Polski, woda podziemna bywa, czasowo lub stale, wykorzystywana jako woda wodociągowa bądź użytkowa w gospodarstwach domowych. Jest wtedy wodą przeznaczoną do picia, kąpieli i wszelkich zastosowań w codziennym życiu. Zastosowanie wody może być zorganizowane na większą skalę, jak doprowadzenie jej do całego osiedla lub miasta bądź do pojedynczych gospodarstw domowych z ujęć znajdujących się najczęściej w pobliżu lub na posesji właściciela domu (tabela 22, rozdz. 11.4). Przykładem wykorzystania wody podziemnej do masowego odbioru może być zastosowanie ujęcia wody termalnej w Cieplicach do celów grzewczych w sezonie zimowym. Zastosowanie wody podziemnej jako wody użytkowej bywa również sezonowe w wyniku administracyjnej decyzji władz lokalnych, np. w razie okresów suszy i czasowego wysychania wód powierzchniowych.

Jeżeli woda podziemna charakteryzuje się podwyższoną mineralizacją i/lub zawartością określonych składników czy tzw. czynników swoistych (por. rozdz. 11.1), do których m.in. należy radon, to może być konfekcjonowana lub butelkowana i sprzedawana na terenie całego kraju jako woda mineralna, mineralna lecznicza lub stołowa.

Wody lecznicze, do których zaliczają się wody radonowe, stanowią odrębną kategorię wód mineralnych. Woda lecznicza radonowa to woda wykazująca radoczynność o wartości co najmniej 2 nanocurie na litr, co jest równoważne 74 Bq/l (Norma Branżowa 1991; Ustawa 1994; Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2004, 2006). Wody takie są zalecane do picia pacjentom w sanatoriach, głównie z terenu Sudetów, przez okres 2—3 tygodni. Są one jednak również stosowane do codziennej konsumpcji przez miejscową ludność, często wprost ze źródła. Należy zauważyć, że w definicji wody leczniczej radonowej

nie ma mowy o górnej granicy dopuszczalnego stężenia radonu (por. rozdz. 11.1).

Z uwagi na wykorzystanie wody jako użytkowej oraz jej konfekcjonowanie w celach handlowych spożycie wody z obecnymi w niej pierwiastkami radioaktywnymi skutkuje podwyższeniem w organizmach ludzi rocznej dawki efektywnej pochodzącej od promieniowania jonizującego. Podwyższona zawartość stężenia radonu w wodzie użytkowej w domach powoduje dodatkowo wdychanie przez ludzi α -promieniotwórczego gazu w czasie gotowania potraw czy zażywania kąpieli. W trakcie spożywania wody bezpośrednio przy ujęciu, co w przypadku wód mineralnych z ogólnodostępnych ujęć jest częste, podwyższenie dawki efektywnej następuje również bezpośrednio od radonu wchłanianego drogą pokarmową. Jednakże radon w wodach butelkowanych czy konfekcjonowanych w kartonach 5 l ze względu na usuwanie go z wody w trakcie procesu produkcyjnego jest obecny śladowo i nie stanowi praktycznie żadnego zagrożenia. Pozostałe niegazowe pierwiastki promieniotwórcze nie zostają usunięte z wody ani w trakcie użytkowania jej w gospodarstwach domowych (gotowanie), ani podczas procesów produkcyjnych. W związku z tym zawartość radionuklidów w wodzie powinna być monitorowana i limitowana, jak to ma miejsce w wielu krajach świata.

13.2. Obowiązujące w Polsce akty prawne

W Polsce pewna liczba przepisów dotyczy jakości wody pitnej, są one jednak w części mówiącej o radioaktywności często niejednoznaczne i nieprecyzyjne.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2002, 2007) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określa całkowitą dopuszczalną dawkę pochodzącą od radionuklidów α - i β -promieniotwórczych (z wyjątkiem trytu i radonu) jako 0,1 mSv/r., a zawartość trytu — na poziomie nieprzekraczającym 100 Bq/l. Wartości te są zgodne z zaleceniami WHO (2004). W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (2007), w jego załączniku 4, wymienia się parametry, które powinny być objęte monitoringiem kontrolnym i monitoringiem przeglądowym, wśród których nie znalazły się żadne radionuklidy. We wcześniejszym Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (2002), w załączniku 3, pkt 12, na temat radionuklidów stwierdzono, że „częstotliwość i metody monitorowania zostaną określone w terminie późniejszym”. Żadne rozporządzenie nie precyzuje również sposobu postępowania w przypadku obecności w wodzie radonu. Jeżeli radon zostanie uwzględniony podczas obliczania dawki efektywnej, to aby nie została przekroczona roczna wartość dopuszczalnej dawki 0,1 mSv jego stę-

żenie w wodzie musiałyby wynosić maksymalnie 14 Bq/l (przekształcony wzór (1), rozdz. 3.2). Jest to wartość bardzo niska i prawdopodobnie niejednokrotnie przekroczona nie tylko w miejscowościach na terenie Sudetów. Na terenie województwa śląskiego wrywkowo na obecność radionuklidów naturalnych przebadano kilka ujęć ogólnodostępnych wód powierzchniowych, używanych przez miejscową ludność jako woda użytkowa (W a l e n c i k i in. 2006a). W wodach tych stężenie radonu wynosiło od 10 Bq/l do 60 Bq/l. Nie są to wartości wysokie, ale przekraczają obliczony limit 14 Bq/l. Wymieniona w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (2007) dawka nie uwzględnia radonu, podobnie jak w wytycznych WHO. Brak odpowiednich uregulowań prawnych dotyczących radonu w wodzie pitnej wodociągowej i źródlanej nie może być usprawiedliwiony. Woda wodociągowa przed spożyciem jest z reguły gotowana, a radon wydostający się z niej podczas gotowania czy kąpieli powoduje wdychanie tego gazu przez mieszkańców. W przypadku spożywania wody z ogólnodostępnych ujęć najczęściej jest ona traktowana przez ludność jako „czysta woda źródłana”, a zatem również spożywana bez żadnej obróbki jako woda stołowa. Obecność radonu w wodzie wodociągowej skutkuje podwyższeniem wartości stężenia tego gazu w powietrzu mieszkalnym. Zgodnie z szacunkiem EU Commission Recommendation (2001), wzrost stężenia radonu w powietrzu mieszkalnym spowodowany użytkowaniem wody bogatej w ten pierwiastek zależy od całkowitej ilości konsumowanej wody, wielkości mieszkania oraz sposobu i częstotliwości jego wentylacji. W przypadku stężenia aktywności radonu w wodzie wynoszącego 1000 Bq/l jego stężenie w powietrzu wzrasta średnio o 100 Bq/m³. Korzystając z wody o stężeniu radonu równym 1000 Bq/l, dorosły człowiek otrzymuje dodatkową dawkę około 0,2—1,8 mSv rocznie, w zależności od warunków mieszkaniowych.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2004) w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych nie podaje żadnych wymagań dotyczących zawartości izotopów promieniotwórczych w tych wodach. Rozporządzenie to mówi również wyraźnie (§ 22), iż z dniem jego wejścia w życie traci moc Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2003), które regulowało zawartość pierwiastków α - oraz β -promieniotwórczych w wodach przeznaczonych do procesu produkcyjnego i obrotu. Zgodnie z nim, całkowita promieniotwórczość α nie mogła przekraczać 0,1 Bq/l, natomiast całkowita promieniotwórczość β — 1 Bq/l. W przypadku przekroczenia tych wartości wymagane było „ustalenie rodzaju radionuklidu i określenie wielkości obciążającej dawki rocznej promieniowania w stosunku do dawki dopuszczalnej — 0,1 mSv/r.”

Inna wartość, która nie znalazła odzwierciedlenia w nowych przepisach prawnych, to współczynnik rocznego wchłonięcia granicznego ALI (ang. *Annual Limit of Intake*). W nieaktualnym już Zarządzeniu Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki (1988) w przypadku izotopów radu ²²⁶Ra i ²²⁸Ra wchłoniętych drogą pokarmową w ciągu roku współczynnik ten wynosił:

- 1400 Bq dla Ra^{226} i 1800 Bq dla Ra^{228} w odniesieniu do osób dorosłych,
- 70 000 Bq dla Ra^{226} i 90 000 Bq Ra^{228} w przypadku osób narażonych zawodowo na promieniowanie jonizujące,
- 700 Bq dla Ra^{226} i 900 Bq dla Ra^{228} w odniesieniu do całej ludności, z uwzględnieniem dzieci i niemowląt.

Były to jedyne konkretne wytyczne mówiące o limitach wartości stężeń radionuklidów, a nie o obliczanej dawce, jakkolwiek sama ich wysokość również wydaje się dyskusyjna. Niestety, ustawa Prawo atomowe (Obwieszczenie 2007) nie uwzględniła takich wytycznych, mimo że znacznie prostsza jest interpretacja mierzonych stężeń aktywności niż wyliczanych na ich podstawie dawek promieniowania. Co więcej, art. 13 tej ustawy mówi, że „dawki graniczne nie obejmują narażenia na promieniowanie naturalne, jeżeli narażenie to nie zostało zwiększone w wyniku działalności człowieka, w szczególności nie obejmują narażenia pochodzącego od radonu w budynkach mieszkalnych, od naturalnych nuklidów promieniotwórczych wchodzących w skład ciała ludzkiego, od promieniowania kosmicznego na poziomie ziemi, jak również narażenia nad powierzchnią ziemi od nuklidów promieniotwórczych znajdujących się w nienaruszonej skorupie ziemskiej”. Mieszane uczucia może budzić zwłaszcza całkowite zignorowanie przenikania radonu do budynków mieszkalnych. W wielu krajach świata obowiązują konkretne wytyczne w tym zakresie, najczęściej zgodne z zaleceniami EPA (EU Commission Recommendation 2001), ustanawiające poziom stężenia radonu w budynkach mieszkalnych już istniejących na 400 Bq/m³, natomiast poziom stężenia w budynkach nowo powstałych na 200 Bq/m³. W Polsce podobne wytyczne stężenia radonu w budynkach mieszkalnych można było znaleźć w nieaktualnym już Zarządzeniu (1995).

Dawki efektywne pochodzące od promieniotwórczości naturalnej, w tym izotopów szeregu uranowego i torowego, określane w przeznaczonych do spożycia wydobywanych przez człowieka wodach mineralnych podlegają ograniczeniu do 0,1 mSv/r. Wykonywanie odwiertów, studni czy ujęć na źródłach wody podziemnej jest rodzajem działalności człowieka ingerującym w budowę skorupy ziemskiej. Co więcej, lecznicze wody mineralne uznawane są za kopaliny i jako takie podlegają regulacjom ustawy Prawo geologiczne i górnicze (Ustawa 1994).

13.3. Klasyfikacja radonowych wód podziemnych

Stężenie radonu w wodzie podziemnej może zmieniać się w zakresie kilku rzędów wielkości. W Polsce najwyższe zanotowane przez autorkę stężenia sięgają 2000 Bq/l (Świeradów-Zdrój, ujęcia MCS), jednak na świecie znane są

wartości do kilkudziesięciu tysięcy bekereli na liter. Przykładem może tu być: Bad Gastein w Austrii (80 000 Bq/l), Baden w Niemczech (70 000 Bq/l) czy nawet 182 000 Bq/l w źródle Hindenburgquelle w Schlema, w Niemczech.

Począwszy od 1948 r. podejmowano wiele prób klasyfikacji wód radonowych (klasyfikacja Alekina). Najczęściej cytowana w polskiej literaturze jest klasyfikacja autorstwa Z. P a z d r o (1983). Wody radoczynne zostały w niej podzielone na następujące kategorie:

- wody o radoczynności słabej $< 2 \text{ nCi/l}$ ($< 74 \text{ Bq/l}$),
- wody o radoczynności średniej od 2 nCi/l do 10 nCi/l ($74\text{—}370 \text{ Bq/l}$),
- wody o radoczynności silnej od 10 nCi/l do 100 nCi/l ($370\text{—}3700 \text{ Bq/l}$),
- wody o radoczynności bardzo silnej $> 100 \text{ nCi/l}$ ($> 3700 \text{ Bq/l}$).

Klasyfikacja ta, podobnie jak wcześniejsze, nie stosowała obecnie obowiązujących jednostek układu SI, a także nie uwzględniała najnowszych wyników badań naukowych. Z tego też względu T.A. P r z y l i b s k i (2005) zaproponował nową klasyfikację, uwzględniającą fakt szerokiej rozpiętości stężeń radonu w wodach podziemnych. Wody te zostały podzielone na:

- wody bezradonowe — zawierające poniżej $1 \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$,
- wody ubogie w radon — zawierające od $1 \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$ do $9,9(9) \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$,
- wody niskoradonowe — zawierające od $10 \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$ do $99,9(9) \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$,
- wody radonowe — zawierające od $100 \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$ do $999,9(9) \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$,
- wody wysokoradonowe — zawierające od $1000 \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$ do $9999,9(9) \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$,
- wody ekstremalnie radonowe — zawierające powyżej $10\,000 \text{ Bq/l } ^{222}\text{Rn}$.

W przyrodzie rzadko można spotkać wody bezradonowe oraz ekstremalnie radonowe. Najczęściej występują wody podziemne ubogie w radon, niskoradonowe i radonowe. Jak widać, definicja wody radonowej leczniczej o zawartości radonu powyżej 74 Bq/l jest niewystarczająca, ponieważ, zgodnie z nową klasyfikacją, zalicza ona do wód leczniczych wody w kategoriach od „wody niskoradonowe” aż do „wody ekstremalnie radonowe”.

13.4. Radonowe wody „lecznicze” na terenie Polski

Wody „lecznicze”, o których wspomniano w rozdz. 11.1 (tabela 21), to zgodnie z definicją zawartą w Rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska (1994) — na podstawie Ustawy (1994) — „wody wykazujące stabilność cech fizycznych i składu chemicznego oraz:

- a) zawierające w 1 dm^3 co najmniej 1000 mg składników stałych,
- b) wykazujące radoczynność o wartości co najmniej $2 \text{ nanocurie na dm}^3$,
- c) mające na wypływie temperaturę co najmniej 20°C lub

d) zawierające w 1 dm³ jeden z następujących składników: co najmniej 10 mg jonu żelazowego, 1 mg jonu fluorkowego, 5 mg jonu bromkowego, 1 mg jonu jodkowego, 1 mg siarki dającej się oznaczyć jodometrycznie, 0,7 mg arsenu w postaci związanej, 5 mg kwasu metaborowego, 10 mg kwasu metakrzemowego albo 1000 mg wolnego dwutlenku węgla”.

Zawartość jednego czy kilku z wymienionych składników nie kwalifikuje jednak jednoznacznie wody do kategorii „lecznicza”. Woda, zgodnie z ustawą Prawo atomowe (Obwieszczenie 2007), może być uznana za leczniczą jedynie na podstawie rozporządzenia wydanego przez Radę Ministrów. Rozporządzenie Rady Ministrów (2001) wyszczególnia, które ujęcia wód radonowych w Polsce uznane są na mocy prawa za lecznicze. Są to wody ze złóż z następujących miejscowości (wg kolejności podanej w Rozporządzeniu Rady Ministrów):

- § 2, pkt 7 Długopole-Zdrój,
- § 2, pkt 15 Jedlina-Zdrój,
- § 2, pkt 26 Łądek-Zdrój,
- § 2, pkt 39 Przerzeczyn-Zdrój,
- § 2, pkt 47 Szczawina,
- § 2, pkt 49 Szczawno-Zdrój,
- § 2, pkt 50 Świeradów-Zdrój.

We wcześniejszym Rozporządzeniu Rady Ministrów (1994) znalazły się również złoża wód radonowych z miejscowości (wg kolejności zamieszczenia w Rozporządzeniu):

- § 2, pkt 4 Czerniawa-Zdrój,
- § 2, pkt 25 Kudowa-Zdrój,

które z jego wydania nowszego zostały z jakichś powodów usunięte. Reasumując, zawartość stężenia radonu o wartości powyżej 74 Bq/l nie kwalifikuje prawnie danej wody do kategorii wód leczniczych, co może mieć dla zainteresowanych osób będących w posiadaniu takiej wody różnorakie konsekwencje (np. brak zgody władz lokalnych na „odradonowanie” wody użytkowej w gospodarstwie domowym itp.).

Zgodnie z cytowanym Rozporządzeniem Rady Ministrów (2001), do wód leczniczych różnych kategorii (nieradonowych) zostały również zaliczone wody z następujących miejscowości w Sudetach będących przedmiotem niniejszej rozprawy:

- § 2, pkt 3 Cieplice Śląskie-Zdrój,
 - § 2, pkt 4 Czerniawa-Zdrój,
 - § 2, pkt 8 Duszniki-Zdrój,
 - § 2, pkt 25 Kudowa-Zdrój,
 - § 2, pkt 36 Polanica-Zdrój,
- oraz miejscowości w Karpatach Zachodnich:
- § 2, pkt 23 Krynica,
 - § 2, pkt 33 Muszyna.

W najnowszym Rozporządzeniu Rady Ministrów (2006) dotyczącym wód leczniczych, w którym na początku przedstawione są czynniki kwalifikujące wodę do jednej z ośmiu kategorii leczniczych, wymieniono 70 miejscowości, w których takie wody się znajdują. Rozporządzenie to jednak nie wyszczególnia, której kategorii woda lecznicza występuje w danej miejscowości. Wśród 70 wymienionych miejscowości znalazły się wszystkie przedstawione wcześniej, a także: Powroźnik, Szczawnik i Złockie w Karpatach Zachodnich.

Niektóre z wód tych miejscowości, niejako przy okazji ogólnej mineralizacji wyższej niż 1000 mg/l, wykazują podwyższoną zawartość radionuklidów pochodzących z naturalnych szeregów promieniotwórczych, w tym izotopów radu.

13.5. Roczne dawki efektywne od radonu i radu wchłanianych drogą pokarmową

Promieniowanie jonizujące może wnikać do organizmu człowieka dwiema drogami: ze źródeł znajdujących się poza organizmem, w wyniku przebywania w obszarze promieniowania, oraz ze źródeł zawartych w pożywieniu, w wodzie oraz w powietrzu. Te dwa rodzaje ekspozycji nazywane są ekspozycją zewnętrzną i wewnętrzną.

Aby ocenić stopień zagrożenia organizmu ze strony absorbowanego radionuklidu, należy obliczyć efektywną roczną dawkę promieniowania wyrażoną w siwertach (Sv) (wzór (26) rozdz. 3.2). Wielkość tej dawki zależy od: stężenia aktywności radionuklidu [Bq], od rocznego spożycia wody przez statystycznego mieszkańca oraz od sposobu wchłaniania radionuklidu (współczynnik konwersji). Roczne spożycie wody mineralnej na terenie Polski w 2003 r. wynosiło 58 l (B a n h a m 2005). Szacuje się jednak, że wzrasta ono w Polsce co roku o 30%. Ponadto dane europejskie mówią o obecnym spożyciu wód stołowych i mineralnych na poziomie 1/2 l dziennie, co stanowi 182,5 l rocznie. Ta ostatnia wartość została więc zastosowana do obliczeń wielkości wchłonięcia danego izotopu promieniotwórczego do organizmu ze spożywaną wodą, a co z tym idzie — do obliczenia rocznej dawki efektywnej. W celu zachowania czytelności wyników obliczenia zostały wykonane dla wszystkich badanych ujęć, nawet jeśli obecnie woda nie jest z nich eksploatowana do celów spożywczych. Jest bardzo wiele odwiertów, studni lub źródeł, które były w przeszłości użytkowane, obecnie zaś czasowo są zamknięte, lecz nie są uszkodzone czy zniszczone i mogą być ponownie udostępnione ludności. W tabeli 39 i tabeli 40 czcionką pogrubioną wyszczególniono ujęcia ogólnodostępne, często używane przez miejscową ludność jako woda spożywcza, oraz ujęcia wody stosowane jako

woda użytkowa w pojedynczych gospodarstwach domowych. W przypadku tych ujęć bliższe rzeczywistości jest zastosowanie do obliczeń rocznego spożycia w wysokości 730 l (2 l dziennie), ponieważ taką ilość wody codziennie spożywa statystyczny Polak. Ze względu na fakt ucieczki radonu podczas gotowania wody średnia roczna dawka efektywna, z uwzględnieniem spożycia rocznego 730 l dla wody użytkowej, została oszacowana jedynie w przypadku izotopów ^{226}Ra oraz ^{228}Ra .

W tabelach 39 i 40 przedstawiono również dawkę efektywną pochodzącą od radonu ^{222}Rn , mimo że radon nie jest uwzględniony w dopuszczalnej rocznej dawce efektywnej promieniowania wynikającej ze skażenia wody pitnej, wynoszącej 0,1 mSv (Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2002, 2007; WHO 2004). Nieuwzględnienie radonu w limicie dawki prawdopodobnie podyktowane jest założeniem, że w procesie obróbki wody do celów spożywczych następuje jego ulatnianie, a zatem konsumpcja bezpośrednia tego gazu jest znikoma. Nie jest to jednak prawdą. Environmental Protection Agency (National Research Council 1999) oszacowała ilość wody, z której radon nie zostaje podczas obróbki usunięty, na 0,6 l. W Finlandii ilość ta określana jest jako 0,5 l wody (Guide ST 1993; Vesterbecka i in. 2005). Wydaje się, że uzasadnione jest zastosowanie podobnego szacunku w przypadku badanych wód źródłanych, ogólnodostępnych dla mieszkańców oraz stosowanych jako woda użytkowa. Rocznie ilość konsumowanej wody zawierającej radon wyniesie wtedy 182,5 l, czyli tyle, na ile szacuje się spożycie wody mineralnej bezpośrednio u źródła.

Ponadto dla ujęć wody spożywczej i użytkowej została obliczona dawka spowodowana wchłanianiem radonu uwolnionego z wody pod wpływem jej użytkowania do powietrza (rozdz. 13.6).

Wszystkie obliczenia wykonano na podstawie następujących współczynników konwersji: dla ^{222}Rn — $0,35 \cdot 10^{-8}$ (EU Commission Recommendation 2001), dla ^{226}Ra — $2,8 \cdot 10^{-7}$ (WHO 2004), dla ^{228}Ra — $6,9 \cdot 10^{-7}$ (WHO 2004) (tabela 7, rozdz. 3.3). Współczynnik konwersji dla ^{222}Rn był wielokrotnie zmieniany, w literaturze można znaleźć wartości od 10^{-8} do 10^{-7} . Współczynnik najczęściej stosowany, nawet w obecnie ukazujących się pracach, opublikowany został przez UNSCEAR (1993) i wynosił $1 \cdot 10^{-8}$. W 1998 r. National Research Council (USA) podał trzykrotnie mniejszą wartość ($0,35 \cdot 10^{-8}$), co skutkuje trzykrotnie mniejszymi obliczanymi wartościami dawek. W przypadku porównywania wyników otrzymywanych przez różnych autorów należy więc sprawdzić zastosowany współczynnik konwersji.

Wyniki dla wód z terenu Sudetów przedstawiono w tabeli 39, natomiast dla Karpat Zewnętrznych — w tabeli 40. Należy zauważyć, że w odróżnieniu od Sudetów, pobór wody mineralnej w uzdrowiskach Karpat jest najczęściej bezpłatny (z wyjątkiem kilku wód podawanych w pijalniach Krynicy-Zdroju). Mieszkańcy zatem chętnie korzystają z ujęć wód mineralnych na co dzień, częściej używają takiej wody w gospodarstwach domowych.

Tabela 39. Średnie roczne wchłonięcia oraz średnie roczne dawki efektywne pochodzące od inkorporowanych radionuklidów dla wód Su-
detów

Lp.	Uzdrowisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wypływu	Roczne spożycie ^{222}Rn [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/r.}$] (od ^{222}Rn)	Roczne spożycie ^{226}Ra [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/r.}$] (od ^{226}Ra)	Roczne spożycie ^{228}Ra [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/r.}$] (od ^{228}Ra)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	Kudowa-Zdrój	K-200 nr 2 Moniuszko nr 3 Nowy Marchlewski Śniadecki Zdrój Górny	1 300 1 010 11 330 2 950 3 370	5 4 40 10 12	117 21 12 38 37	33 6 3 11 10	21 20 14 13 10	15 14 10 9 7
2.	Jeleniów	J-150 Sarenka nr 2 nr 5 nr 6 nr 7	17 000 4 820 6 040 7 080 15 620 9 250	60 17 21 25 55 32	69 8 3 3 8 10	19 2 1 1 2 3	— 2 — — — 5	— — — — — 3
3.	Duszniki-Zdrój	Jan Kazimierz B1 B2 (Agata) B3 (Jacek) B4 Pieniawa Chopina nr 39 Zimny Zdrój	3 130 2 970 9 940 16 180 790 1 440 1 730 9 980	11 10 35 57 3 5 6 35	185 54 12 516 176 99 409 30	52 15 3 145 50 30 114 9	19 33 5 172 60 52 151 11	13 23 3 118 41 36 104 7
4.	Polanica-Zdrój	P-300 Józef Stary Pieniawa Józefa I Pieniawa Józefa II Wielka Pieniawa	960 4 130 3 410 4 040 3 120	3 14 12 14 11	184 32 33 22 50	52 9 9 6 14	12 15 9 7 7	8 10 6 5 5

5.	Lądek-Zdrój	Chrobry Dąbrowka Jerzy L-2 (Zdzisław) Skłodowska-Curie Wojciech (d. Maria)	23 340 23 930 209 000 21 510 60 600 38 250	82 84 731 75 212 134	2 2 16 2 5 3	1 1 5 1 1 1	1 — — 2 — 1	0,4 — — 2 — 2
6.	Długopole-Zdrój	Emilia Renata Kazimierz	19 810 12 560 11 920	69 44 42	17 18 22	5 5 6	5 17 8	4 12 6
7.	Szczawina	Studziennie	21 350	75	17	5	14	9
8.	Bobrowniki Stare	Maria	18 880	66	22	6	3	2
9.	Gorzanów	nr 5 nr 6 nr 7M nr 1 (Złota Kaczka) nr 2 nr 4a nr 4b nr 4	770 890 3 090 2 670 1 130 1 030 1 410 1 730	3 3 11 9 4 4 5 6	7 15 7 4 6 7 8 11	2 4 2 1 2 2 2 3	— 6 1 1 1 1 5 2	— 4 1 1 1 1 4 1
10.	Złoty Stok	studnia (Las) źródło (leśniczówka) Sztolnia	1 100 310 800 7 390	4 1088 26	— 47 —	— 13 —	— — —	— — —
11.	Kletno	Źródło Marianny	860	3	21	6	—	—
12.	Romanowo	Źródło Romanowskie	4 230	15	1	0,3	—	—
13.	Walim	źródło Barbórka	2 500	9	1	0,4	4	3
14.	Kamienica	sztolnia Śnieżnik K1 + K2 SO-3 K6 K6a K15	204 620 39 060 278 900 19 560 70 260 3 450	716 137 976 68 246 12	2 5 11 3 4 1	1 1 3 1 1 0,4	1 2 3 4 2 1	1 1 2 3 2 1

cd. tab. 39

1	2	3	4	5	6	7	8	9
15.	Szczawno-Zdrój	Marta Młynarz Dabówka Mieszko Mieszko-14 nr 14	42 770 5 910 4 450 5 800 2 010 5 710	150 21 16 20 7 20	147 17 12 20 14 3	41 5 3 6 4 1	26 10 12 8 9 1	18 7 8 6 6 1
16.	Jedlina-Zdrój	J-300 na zakręcie 1 na zakręcie 2	30 500 2 650 1 370	107 9 5	20 9 104	6 3 30	34 — —	23 — —
17.	Świeradów-Zdrój	Górne-I Górne-II Górne Zbiorecze III 1A 2P 4P Sancta_Maria MCS-1 MCS-2 MCS-3 MCS-4 MCS-5 MCS-6 MCS-7 MCS Zbiorecze	67 700 24 620 123 200 11 440 — 14 720 195 280 90 480 31 100 160 810 183 750 277 690 125 190 192 940 156 040	237 86 431 40 — 52 683 317 109 563 643 972 438 675 546	8 4 19 147 164 11 31 5 5 12 11 7 6 7 8	2 1 5 41 46 3 9 2 2 3 3 2 2 2 2	7 3 14 55 53 4 8 1 — 8 3 2 1 1 —	5 2 9 38 37 3 6 0,8 — 6 2 1 1 1 —
18.	Czemiawa-Zdrój	nr 4 P-1 P-2 nr 1 GT-1	9 310 6 600 3 120 7 470 20 250	33 23 11 26 71	4 163 125 79 25	1 46 35 22 7	6 19 96 84 47	4 13 66 58 32

19.	Cieplice Śląskie-Zdrój	nr 1 Marysieńka nr 2 Sobieski nr 3 Antoni-Wacław nr 4 nowe nr 5 Basenowe Damskie nr 6 Basenowe Męskie C-2	2 010 21 760 4 200 7 920 8 610 6 200 2 140	7 76 15 28 30 22 7	3 4 4 2 2 2 5	1 1 1 1 1 1 2	2 2 2 1 1 2 2	2 1 1 1 1 1 1
20.	Sosnówka	Dobre Magdaleny	53 600 36 450	188 128	6 6	2 2	5 5	3 3
21.	Kowary	nr 26 nr 33 nr 50 Jola	84 475 29 200 45 630 8 620	296 102 160 30	8 4 16 7	2 1 5 2	7 5 21 7	5 4 15 5
22.	Wojciszów	źródło Mitek Zamek	8 720 6 130	31 21	— —	— —	— —	— —
23.	Szklarska-Poreba	nr 1 nr 5 nr 6 nr 6a nr 7 nr 12 nr 18a nr 18b nr 19 nr 600	148 740 13 600 158 780 169 270 23 000 74 830 300 210 52 200 168 270 107 130	521 48 556 592 80 262 1051 183 589 375	6 6 5 6 5 3 4 4 17 16	2 2 2 2 1 1 1 1 5 4	4 6 3 — 4 2 4 3 15 5	3 4 2 — 3 2 3 2 10 3
24.	Przerzeczyn-Zdrój	nr 2 nr 8 nr 9 nr 10 nr 11 nr 13 nr 15	12 950 28 630 10 460 7 080 2 870 15 220 3 120	45 100 37 25 10 53 11	5 4 2 7 4 21 8	2 1 0,4 2 1 6 2	11 5 2 11 6 39 7	8 4 1 8 4 27 5

Przyjęto spożycie roczne jak dla wody mineralnej 182,5 l. Dla wód użytkowych przyjęto spożycie 730 l (wyjaśnienie w tekście). Czcionka pogrubiona oznacza ujęcia ogólnodostępne oraz ujęcia wody użytkowej.

Tabela 40. Średnie roczne wchłonięcia oraz średnie roczne dawki efektywne pochodzące od inkorporowanych radionuklidów dla wód Karpat Zachodnich

Lp.	Uzdrowisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wypływu	Roczne spożycie ^{222}Rn [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/t.}$] (od ^{222}Rn)	Roczne spożycie ^{226}Ra [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/t.}$] (od ^{226}Ra)	Roczne spożycie ^{228}Ra [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/t.}$] (od ^{228}Ra)
1.	Krynica-Zdrój	Jan A	5 130	18	4	1	—	—
		Jan B	4 850	17	2	1	—	—
		Jan C	4 840	17	2	1	—	—
		Józef	1 560	5	4	1	—	—
		nr 1	710	2	—	—	—	—
		nr 3	240	1	30	8	22	15
		nr 5 Tadeusz	—	—	16	4	15	10
		nr 6	740	3	—	—	—	—
		nr 7	880	3	—	—	—	—
		nr 8	240	1	8	2	7	5
		nr 9	230	1	34	10	28	20
		nr 10	—	—	71	20	67	47
		nr 14 Mieczysław	330	1	30	8	25	17
		nr 18	183	1	27	8	35	24
		Słoneczne 16a	1 400	5	29	8	19	13
		Słoneczne 16b	400	1	—	—	—	—
		Ślotwinka	880	3	44	12	46	31
		Zdrój Główny	150	1	80	22	12	8
		Zuber I	—	—	57	16	35	24
		Zuber II	—	—	63	18	45	31
		Zuber III	—	—	89	25	72	50
		Zuber IV	—	—	61	17	38	27
2.	Muszyna	P-1	2 130	7	13	4	—	—
		P-2	1 530	5	6	1	5	4
		Łukasz	2 770	10	2	1	—	—
		Antoni	580	2	69	19	50	34

		Anna Grunwald Milusia Józef Stanisław	800 1 230 550 1 660 —	3 4 2 6 —	— — 58 5 —	— — 16 1 —	— — 30 0 —	— — 20 2 —
3.	Złockie	Złockie 2 Złockie 3 Złockie 6 Złockie 8 SL-2	340 680 — 1 380 1 480	1 2 5 5	18 — 40 13 7	5 — 11 4 2	— — 22 6 —	— — 15 4 —
4.	Szczawnik	SL-3 źródło „Za Cerkwią”	2 590 9 160	9 32	6 124	2 35	— —	— —
5.	Powroźnik	P-1 G-1	1 080 1 880	4 7	11 6	3 2	9 3	6 2

Przyjęto spożycie roczne jak dla wody mineralnej 182,5 l. Dla wód użytkowych przyjęto spożycie 730 l (wyjaśnienie w tekście). Członka pogrubiona oznacza ujęcia ogólnodostępne oraz ujęcia wody użytkowej.

W przypadku stężenia aktywności o wartości poniżej limitu detekcji MDA, wynoszącego dla ^{222}Rn 0,2 Bq/l, dla ^{226}Ra 0,01 Bq/l, a dla ^{228}Ra 0,03 Bq/l, wartości rocznego spożycia, a tym samym roczne dawki efektywne, nie zostały obliczone.

Sudety

Z uwagi na czytelność wyników wartości średniej rocznej dawki efektywnej od poszczególnych izotopów przedstawiono w mikrosiwertach na rok. Wartości dawek efektywnych pochodzących od ^{222}Rn przekraczające 0,1 mSv/r. (100 $\mu\text{Sv/r.}$) otrzymano dla więcej niż 35 wód ze 116 przebadanych ujęć, z czego większość jest obecnie stosowana do kuracji pitnych w uzdrowiskach, a niektóre wykorzystywane są jako woda użytkowa w gospodarstwach domowych. Ze względu na nieuwzględnienie radonu w rocznym limicie dawki efektywnej od radionuklidów wchłanianych z wodą nie można tych wartości porównywać z sobą. Biorąc pod uwagę wartość całkowitej rocznej dawki efektywnej otrzymywanej przez człowieka ze źródeł naturalnych wynoszącej 2,4 mSv, można zaobserwować, że zdarzają się ujęcia wód bogatych w radon, które w razie stałej konsumpcji mogą dostarczyć organizmowi roczną dawkę efektywną podobną do tej wartości. Można tu zaliczyć wodę użytkową z leśniczówki w Złotym Stoku, w przypadku której otrzymana średnia roczna dawka efektywna wynosi 1,1 mSv. Dla ujęcia wody użytkowej Sancta Maria w Świeradowie-Zdroju obliczona dawka wynosi 0,7 mSv/r., a w przypadku wody Górne Zbiornice, dostępnej w pijalni w Świeradowie-Zdroju — 0,4 mSv/r. Dla wód pitnych ogólnodostępnych w Kowarach i Sosnowcu wartości odpowiednich dawek dochodzą do 0,3 mSv/r.

W przypadku łącznie dwóch izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra konsumpcja siedmiu z przebadanych wód dostarcza rocznej dawki efektywnej o wartości większej lub podobnej do rocznego limitu 0,1 mSv. Wśród tych wód znajduje się ogólnodostępne ujęcie B3 w Dusznikach-Zdroju, z którego mieszkańcy chętnie czerpią wodę do codziennego użytku w gospodarstwach domowych. Ujęcie tej wody znajduje się na krańcu części uzdrowiskowej, blisko centrum miasta, co zwiększa jego atrakcyjność dla stałych mieszkańców. Stała konsumpcja tej wody dostarcza organizmowi średnią roczną dawkę efektywną wynoszącą 0,26 mSv. Podobnie woda użytkowa w sanatorium kolejowym w Dusznikach-Zdroju, z ujęcia nr 39, w przypadku stałej konsumpcji jest powodem otrzymania dawki 0,22 mSv/r. Wartości dawek otrzymanych od tych wód dwukrotnie przewyższają zalecany limit dawki rocznej. Wody ze Świeradowa-Zdroju, z ujęć 1A oraz 2P, powodują otrzymanie dawki o wartości 0,08 mSv/r., natomiast woda z ujęcia nr 4 w Czerniawie — 0,06 mSv/r. Należy pamiętać, że roczny limit dawki 0,1 mSv dotyczy nie tylko izotopów radu, lecz wszystkich izotopów wchłanianych wraz z konsumowaną wodą. P. V e s t e r b a c k a i in. (2005) oszacowali wkład w roczną dawkę efektywną od izotopów polonu ^{210}Po i ołowiu ^{210}Pb

w wodach fińskich na 12% całkowitej rocznej dawki od radionuklidów naturalnych szeregu ^{238}U . Izotopy te nie były jednak dotychczas badane w polskich wodach podziemnych.

Określono również, że jednorazowe spożycie szklanki wody, czyli 0,25 l, z ujęcia B-3 w Dusznikach-Zdroju, w którym stwierdzono najwyższe stężenie aktywności ^{226}Ra , przez dorosłego turystę odwiedzającego uzdrowisko spowoduje otrzymanie dawki efektywnej od tego izotopu równej 0,1 μSv . Natomiast spożywanie przez przebywającego średnio 3 tygodnie w uzdrowisku pacjenta sanatorium około 1 l tej wody dziennie (zaleca się 1/2 l rano i wieczorem) spowoduje otrzymanie dawki efektywnej od izotopów $^{226,228}\text{Ra}$ równej 8 μSv . Dodanie do tej wartości dawki pochodzącej od ^{222}Rn podwyższy ją do 14 μSv . Spożywanie przez 3 tygodnie wody bogatszej w radon, np. z ujęcia Górne Zbiorcze, dostępnej w pijalni w Świeradowie-Zdroju spowoduje otrzymanie dawki efektywnej wynoszącej 50 μSv . Wyniki te pokazują, że krótkotrwałe spożywanie wód o podwyższonych stężeniach izotopów radu czy nawet radonu nie stanowi niebezpieczeństwa dla zdrowia człowieka.

Karpaty Zewnętrzne

Wody z obszaru Karpat Zewnętrznych charakteryzują się niskim stężeniem radonu, co znajduje odzwierciedlenie w rocznej dawce efektywnej. Najwyższe stężenie aktywności wynoszące $50 \pm 5 \text{ Bq/l}$ zanotowano dla ogólnodostępnego, popularnego wśród mieszkańców, ujęcia „Za Cerkwią” w Szczawniku, tam też obliczona roczna dawka od spożywanego radonu wynosi 32 μSv . Dla pozostałych wód dawki wahają się w granicach od 1 $\mu\text{Sv/r}$. do 5 $\mu\text{Sv/r}$.

Wody te cechuje wysoka mineralizacja oraz często podwyższone stężenia izotopu radu ^{226}Ra . Najwyższe wartości, dochodzące do $0,49 \pm 0,08 \text{ Bq/l}$, odnotowane zostały dla wód Zuber I–IV. Roczne dawki efektywne od tych wód wahają się od kilkunastu mikrosiwertów na rok do 25 $\mu\text{Sv/r}$. (Zuber III). Należy jednak przypomnieć, że wody z ujęć Zuber są wodami leczniczymi o bardzo wysokiej całkowitej mineralizacji, często zalecanymi do picia pacjentom sanatoriów, jednak prawdopodobnie rzadko konsumowanymi w ilości 0,5 l na dzień ze względu na ich specyficzny smak. Ogólnodostępne źródło Słoneczne 16a w Krynicy-Zdroju może dostarczać dawki rocznej od ^{226}Ra równej 8 μSv , natomiast ujęcie „Za Cerkwią” w Szczawniku — około 35 μSv .

Stężenia aktywności ^{228}Ra dochodziły maksymalnie do 0,4 Bq/l, co stanowi wartości znacznie poniżej dopuszczalnego limitu stężenia 1 Bq/l. Dawki roczne od tego izotopu wahały się, podobnie jak w przypadku izotopu ^{226}Ra , od 2 μSv do 50 μSv (ujęcie Zuber III).

Zsumowane roczne dawki efektywne od obu izotopów radu dochodziły do 75 μSv dla wody Zuber III. Wyższe wartości zanotowano również w przypadku wody z ujęcia nr 10, nieeksploatowanej obecnie, oraz dla wody Słotwinka,

butelkowanej i konfekcjonowanej w kartonach 5 l oraz stosowanej do kuracji pitnej. W Muszynie wyższe dawki otrzymano w przypadku wody ze źródła Antoni, wprowadzie butelkowanej, lecz mieszanej wraz z innymi wodami, dla których stężenia aktywności są bardzo niskie.

W przypadku żadnej z wód tego terenu nie został przekroczony limit dawki wynoszący 0,1 mSv/r. (100 μ Sv/r.), jednak należy zauważyć, że tu również nie są brane pod uwagę inne izotopy szeregów promieniotwórczych.

13.6. Roczne dawki efektywne pochodzące od radonu wchłanianego drogą oddechową

Jak już wspomniano w rozdz. 13.5, Environmental Protection Agency (National Research Council 1999) oszacowała ilość wody, z której podczas użytkowania nie zostaje usunięty radon, na 0,6 l, natomiast według innej publikacji (Guide ST 1993) ilość ta wynosi 0,5 l wody. Oznacza to, że z pozostałego 0,5 l wody radon zostaje podczas jej stosowania uwolniony do powietrza. Szacunek EU Commission Recommendation (2001) mówi, że wzrost stężenia radonu w powietrzu mieszkalnym spowodowany użytkowaniem wody bogatej w radon zależy od różnych czynników, takich jak: całkowita ilość konsumowanej wody, wielkość mieszkania czy stopień jego wentylacji. Współczynnik przechodzenia radonu z wody do powietrza szacuje się na 10^{-4} , co oznacza, że na stężenie aktywności 1000 Bq/l w wodzie przypada dodatkowe 100 Bq/m³ radonu w powietrzu. Ponadto używając wodę o stężeniu radonu równym 1000 Bq/l, dorosły człowiek otrzymuje dodatkową dawkę w granicach od 0,2 mSv/r. do 1,8 mSv/r. Rozpiętość tej szacunkowej dawki wskazuje, co jest oczywiste, na dużą zależność obliczeń od warunków mieszkaniowych, ale także może odzwierciedlać trudności z teoretycznym modelem służącym do obliczeń.

W literaturze można znaleźć kilka modeli teoretycznych pozwalających oszacować dawkę otrzymaną przez płuca ludzkie od ²²²Rn uwalnianego się do powietrza z wody, w wyniku jej użytkowania (Crawford - Brown, Cothorn 1987; Robkin 1987; Bierma, Toohey 1989; Hoffmann i in. 1989; Hopke i in. 1990). Modele te zależą m.in.: od szybkości oddychania człowieka, od jego modelu anatomicznego czy lokalizacji depozycji cząstek α w płucach. Wzajemny wpływ poszczególnych parametrów na siebie nie został w nich określony. Wydaje się, że najlepszym z nich do oszacowania dawki oddziałującej na płuca ludzkie od ²²²Rn jest model Crawforda-Browna i Cothorna, stosowany także przez innych autorów (Barnett i in. 1996; Walencik i in. 2006a).

Osadzanie się produktów rozpadu radonu na ściankach płuc, a zwłaszcza w obszarze oskrzelowym, powoduje napromieniowanie tych tkanek. Częstka α wyemitowana w płucach podróżuje w tkance około 50 μm zanim zostanie zatrzymana. Grubość ścianek w warstwie wyściełającej w płucach wynosi około 15—110 μm , jest więc rzędu zasięgu cząstek α . Grubość warstwy komórek podstawowych wynosi 5—10 μm , zatem można przypuszczać, że warstwa ta jest najbardziej narażona na kancerogenne działanie promieniowania (Robkin 1987).

W tabelach 39 i 40 (rozdz. 13.5) czcionką pogrubioną wyszczególnione zostały ujęcia ogólnodostępne, stosowane przez miejscową ludność jako woda spożywcza, oraz ujęcia wody, stosowane jako woda użytkowa w pojedynczych gospodarstwach domowych. W przypadku tych ujęć z zastosowaniem modelu Crowforda-Browna i Cotherna została oszacowana dawka, jaką otrzymują komórki układu oddechowego w efekcie wchłaniania radonu uwolnionego z wody do powietrza podczas kąpieli, gotowania i wszelkich innych czynności.

Model Crowforda-Browna i Cotherna opiera się na log-normalnym rozkładzie stężeń aktywności radonu w wodzie oraz na kilku innych założeniach, jak: frakcjonowanie radonu w środowisku mieszkalnym, stopień równowagi ^{222}Rn z pochodnymi, czas pozostawiania radonu w powietrzu, szybkość oddychania. Uwzględniając te czynniki oraz stosując wnioskowanie Bayesa (ang. *Bayesian Inference*), Crowford-Brown i Cothorn wyprowadzili równanie służące do obliczenia rocznej dawki, jaką otrzyma dorosły człowiek od ^{222}Rn wnikającego do mieszkań drogą wodną. Wnioskowanie Bayesa to rodzaj wnioskowania statystycznego, w którym dowód naukowy lub obserwacja są użyte do odnowienia hipotezy postawionej przed ich zebraniem. Wzór wyprowadzony przez Crowforda-Browna i Cotherna ma postać:

$$H = A \cdot F \cdot \lambda \cdot f \cdot d \cdot Q \cdot C_w, \quad (45)$$

gdzie:

- H — dawka efektywna (mSv/r.);
- A — 0,27 (1/Bq), stała reprezentująca ilość WL (ang. *Working Level* — objaśnienie w tekście), odpowiadająca stężeniu 3700 Bq/m³ (100 pCi/l) ^{222}Rn w powietrzu w równowadze wiekowej z jego pochodnymi, $A = 1/\text{WL} = 1/3,7 \text{ [Bq/l]} = 0,27$;
- F — 0,3, stała równowagi pomiędzy ^{222}Rn i pochodnymi w powietrzu (objaśnienie w tekście);
- λ — 18 (WLM/r.), równoważnik narażenia na rok, odpowiadający wdychaniu radonu i jego pochodnych (ang. WLM — *Working Level Month* — objaśnienie w tekście);
- f — $1 \cdot 10^{-4}$, współczynnik przejścia radonu z wody do powietrza;
- d — 5 (mSv/WLM), równoważnik dawki od pochodnych radonu w obszarze oskrzelowo-płucnym;
- Q — 20, współczynnik jakości promieniowania dla cząstek α ;
- C_w — stężenie ^{222}Rn w próbce (Bq/l).

Wzór (45) opiera się na wielu skomplikowanych parametrach wyprowadzanych przez różnych autorów, z których niektóre wymagają krótkiego wyjaśnienia. WL (ang. *Working Level* — ‘poziom pracy’) jest miarą stężenia krótkożyciowych pochodnych radonu w powietrzu kopalń uranu. Jak sugeruje nazwa, WL reprezentuje maksymalne dopuszczalne stężenie pochodnych radonu, na które górnicy kopalni uranu mogli być narażeni bez zagrożenia zdrowia. Jeden WL jest więc ilością krótkożyciowych pochodnych w 1 l powietrza, które razem potencjalnie wyemitują $1,3 \cdot 10^5$ MeV energii pochodzącej od cząstek α w szeregu rozpadu aż do ^{210}Pb (Robkin 1987). 1 WLM (ang. *Working Level Month* — ‘miesiąc pracy’) wynosi 170 h w miesiącu, jakie dorosły człowiek spędza w pracy (2000 h na rok, w ciągu 12 miesięcy, pomijając wakacje i nadgodziny). Ponieważ wzór jest wyprowadzony dla ekspozycji człowieka na radon i jego pochodne w mieszkaniach, poszczególne czynniki zostały zmodyfikowane dla atmosfery mieszkań, która znacznie różni się od tej w kopalni. Użyta stała $\lambda = 18$ WLM/r. oznacza, że przeciętny człowiek spędza w mieszkaniu około 1/3 swego czasu, co w przeliczeniu na WLM daje liczbę 18 (około 3000 h/r./170 h). Współczynnik równowagi F , obrazujący stosunek sumy stężeń krótkożyciowych pochodnych radonu do stężenia ^{222}Rn , równy $F = 0,3$ wskazuje na brak równowagi promieniotwórczej w mieszkaniach pomiędzy pochodnymi a macierzystym radonem. Wentylacja mieszkań oraz osadzanie się pochodnych radonu na aerozolah powietrza na meblach zaburza w znacznym stopniu równowagę w szeregu promieniotwórczym. W przypadku wystąpienia równowagi promieniotwórczej współczynnik ten wynosiłby $F = 1$.

Tabela 41 przedstawia obliczenia wykonane z zastosowaniem równania (45) dla wód pitnych i użytkowych z regionu Sudetów i Karpat Zewnętrznych. Z otrzymanych rezultatów wynika, że dla niektórych wód oszacowana dawka od wchłanianego radonu z wody drogą oddechową znacznie przekracza wartość całkowitej rocznej dawki efektywnej otrzymywanej przez człowieka ze źródeł naturalnych (2,4 mSv). Największą wartość, równą 24,8 mSv/r., otrzymano w przypadku wody użytkowej doprowadzanej do dwóch budynków mieszkalnych w Złotym Stoku, gdzie stężenie radonu wynosiło 1703 ± 55 Bq/l. Teren Sudetów bogaty jest w wody radonowe, zatem wartości stężenia ^{222}Rn wynoszące kilkaset i więcej bekereli na litr są dość powszechne. Wydaje się, że gdy do domu doprowadzana jest woda zawierająca podwyższone stężenia radonu, nie należy całkowicie ignorować tego faktu i zastanowić się nad sposobami jej odgazowania zanim dotrze do budynku.

Jednakże należy pamiętać, że otrzymane dawki są jedynie szacunkowe. Bardzo trudne jest ilościowe określenie faktycznej dawki otrzymywanej od radonu zawartego w wodzie, a jeszcze trudniejsze — od całkowitego radonu zawartego w powietrzu mieszkalnym, z powodu bardzo różnorodnych warunków panujących w poszczególnych domach, a także niepewności w stosowanych parametrach modelowych. Dawki te mogą być znacznie przeszacowane, nawet

Tabela 41. Średnie stężenie aktywności ^{222}Rn w ujęciach wody pitnej i użytkowej oraz odpowiadająca im dawka roczna H [mSv/r.] dla układu oddechowego

Miasto	Źródło	Zastosowanie wody	^{222}Rn [Bq/l]	H [mSv/r.]
Duszniki-Zdrój	B3 (Jacek) nr 39	pitna — ludność	89	1,3
		użytkowa — sanatorium kolejowe	9	0,14
Złoty Stok	źródło (studnia)	użytkowa — 2 budynki	1 703	24,8
Kletno	Źródło Marianny	ogólnodostępna, turyści i mieszkańcy	5	0,07
Jedlina-Zdrój	na zakręcie 1 na zakręcie 2	ogólnodostępna	15	0,2
		ogólnodostępna	8	0,1
Świeradów-Zdrój	Sancta Maria	użytkowa — 2 budynki	1 070	15,6
Sosnówka	Dobre Magdaleny	ogólnodostępna	294	4,3
		użytkowa — ośrodek wczasowy	200	2,9
Kowary	nr 26 Jola	ogólnodostępna	463	6,8
		ogólnodostępna	47	0,7
Przerzecznik-Zdrój	nr 10	użytkowa, też ogólnodostępna	39	0,6
	nr 11	użytkowa	16	0,2
	nr 13	użytkowa	83	1,2
	nr 15	użytkowa	17	0,25
Krynica-Zdrój	Słoneczne 16a	ogólnodostępna	8	0,11
	Słoneczne 16b	ogólnodostępna	2	0,03
Muszyń	„Za Cerkwią”	ogólnodostępna	50	0,7

Czcionką pogrubioną zaznaczono wartości H przekraczające średnią roczną dawkę efektywną wynoszącą 2,4 mSv, otrzymaną ze źródeł naturalnych.

o rząd wielkości, chociażby z tego względu, że wartość stężenia aktywności radonu w źródle wody wcale nie musi być wartością wprowadzaną z wodą do domu. Aby dokładniej oszacować taką dawkę, należałoby zmierzyć wszystkie parametry modelu oddzielnie dla każdego indywidualnego przypadku.

13.7. Roczne dawki efektywne pochodzące od uranu

Na terenie Zespołu Uzdrawisk Świeradów — Czerniawa wody podziemne przebadane zostały dodatkowo na obecność izotopów ^{234}U i ^{238}U (20 wód podziemnych) oraz ^{235}U (13 wód podziemnych) (tabela 26, rozdz. 12.3.2). Otrzymane wartości stężeń były przynajmniej o rząd wielkości mniejsze od stężeń izotopów radu. Niemniej jednak zostały obliczone roczne dawki efektywne od izotopów uranu z tego względu, że na wielkość dawki wpływa nie tylko wysokość stężenia aktywności radionuklidu. Zostało uwzględnione spożycie roczne wody w wysokości 182,5 l dla wód mineralnych oraz 730 l dla kilku wód użytkowych z tego terenu. Wyniki zostały zamieszczone w tabeli 42. Wszystkie ob-

Tabela 42. Średnie roczne wchłonięcia oraz średnie roczne dawki efektywne pochodzące od uranu dla wód Zespołu Uzdrawisk Świeradów — Czerniawa

Uzdrawisko/ miasto	Nazwa ujęcia/wyplywu	Roczne spożycie ^{234}U [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/r.}$] (od ^{234}U)	Roczne spożycie ^{238}U [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/r.}$] (od ^{238}U)	Roczne spożycie ^{235}U [Bq/l]	Dawka efektywna [$\mu\text{Sv/r.}$] (od ^{235}U)	Suma dawek [$\mu\text{Sv/r.}$]
Świeradów- Zdrój	Górze-I	0,7	0,03	0,6	0,03	0,07	0,003	0,07
	Górze-II	1,2	0,06	1,3	0,06	0,07	0,003	0,12
	Górze-Zbiorecze	0,5	0,03	0,5	0,02	0,04	0,002	0,05
	1A	0,8	0,04	0,4	0,02	0,01	0,0004	0,06
	2P	—	—	—	—	—	—	—
	4P	71	3,50	24	1,09	0,09	0,004	4,68
	Sancta Maria	2,8	0,14	3,3	0,15	0,09	0,004	0,31
	MCS-1	2,8	0,14	2,1	0,09	—	—	0,24
	MCS-2	7,1	0,35	5,6	0,25	—	—	0,62
	MCS-3	4,7	0,23	3,7	0,17	—	—	0,41
	MCS-4	3,8	0,19	3,5	0,16	—	—	0,36
	MCS-5	3,8	0,19	3,5	0,16	—	—	0,36
	MCS-6	3,0	0,15	2,5	0,11	—	—	0,27
	MCS-7	3,9	0,1	3,7	0,17	—	—	0,37
	MCS Zbiorecze	3,9	0,1	3,3	0,15	0,04	0,002	0,36
Czerniawa-Zdrój	nr 1	0,1	0,01	0,03	0,001	—	—	0,01
	nr 4	8,6	0,42	2,4	0,11	0,13	0,006	0,54
	P-1	17	0,84	3,9	0,18	0,24	0,011	1,04
	P-2	0,3	0,01	0,05	0,002	0,01	0,001	0,02
	GT-1	0,2	0,01	—	—	0,002	0,0001	0,01

Przyjęto spożycie roczne jak dla wody mineralnej 182,5 l. Dla wód użytkowych przyjęto spożycie 730 l/r. (czcionka pogrubiona). Czcionka pogrubiona oznacza ujęcia ogólnodostępne oraz ujęcia wody użytkowej.

liczenia wykonano na podstawie następujących współczynników konwersji: dla ^{234}U — $4,8 \cdot 10^{-8}$, dla ^{238}U — $4,4 \cdot 10^{-8}$, dla ^{235}U — $4,6 \cdot 10^{-8}$ (Delacroix i in. 2002) (tabela 7, rozdz. 3.3).

Obliczone wartości średniej rocznej dawki efektywnej od poszczególnych izotopów przedstawione zostały w mikrosiwertach na rok. Wartości dawek efektywnych pochodzących od sumy trzech izotopów uranu nie przekraczają $5 \mu\text{Sv/r}$. Wartości te można pominąć. W przypadku pięciu wód użytkowych lub ogólnodostępnych w pijalniach, dla których przyjęte zostało roczne spożycie (730 l), wartości rocznych dawek efektywnych nie przekraczają $1 \mu\text{Sv}$. Jak widać, wkład w promieniotwórczość wód pochodzący od uranu nie wnosi znaczącego przyczynku do całkowitej dawki otrzymywanej przez ludność spożywającą te wody. Uzdrowisko Świeradów — Czarniawa leży na terenach krystaliniku izerskiego, którego górotwór tworzy wiele rodzajów skał magmowych i metamorficznych, jednak jego wody reprezentują tylko niewielki wycinek wszystkich ujęć południowej Polski.

13.8. Roczne dawki efektywne pochodzące od spożywanej wody w Polsce

Problem dotyczący rocznych dawek efektywnych, jakie otrzymują mieszkańcy wraz ze spożywanym pokarmem i wodą pitną na terenie Polski, poruszany jest rzadko, a publikacje na ten temat są nieliczne.

Roczne dawki efektywne od długożyciowych radionuklidów zawartych w wodzie podziemnej z terenu Zespołu Uzdrowisk Świeradów — Czarniawa zostały zebrane przez B. Kozłowską i in. (2007a), natomiast dla butelkowanych wód mineralnych z uzdrowisk Karpat Zewnętrznych w publikacji (Kozłowska i in. 2007b). Oszacowane dawki uwzględniają izotopy radu ^{226}Ra i ^{228}Ra oraz izotopy uranu ^{234}U i ^{238}U oraz — w przypadku wód spożywanych bezpośrednio u źródeł — również ^{222}Rn . Dawki szacowane były przy rocznym spożyciu wody wynoszącym 58 l (Banhām 2005). Dla terenu Świeradów — Czarniawa sumacyjna dawka efektywna od długożyciowych radionuklidów wahała się w granicach od $1,3 \mu\text{Sv/r}$ do $26,6 \mu\text{Sv/r}$. Dawka od radonu ^{222}Rn wynosiła od $21 \mu\text{Sv/r}$ do $607 \mu\text{Sv/r}$. Dla wód butelkowanych z terenu Karpat dawki efektywne zostały obliczone na podstawie średniego stężenia radionuklidów dla wszystkich badanych prób. Oszacowana całkowita dawka od obu izotopów radu wynosiła $4,45 \mu\text{Sv/r}$, a od izotopów uranu — $0,014 \mu\text{Sv/r}$. Największy wkład do otrzymanych dawek wnosili izotop ^{228}Ra .

Obecne badania prowadzone na większą skalę wskazują, że na terenie Sudetów roczne dawki efektywne od izotopów radu sięgają od $0,3 \mu\text{Sv/r}$ do

263 $\mu\text{Sv/r.}$, z medianą 5,74 $\mu\text{Sv/r.}$ Wartości te oszacowane zostały dla rocznego spożycia wody mineralnej wynoszącego 182,5 l, a w przypadku wód wodociągowych — dla spożycia 730 l/r. Jeżeli chodzi o teren Karpat Zewnętrznych, to dawki te wahają się od 0,5 $\mu\text{Sv/r.}$ do 75 $\mu\text{Sv/r.}$, z medianą 17,8 $\mu\text{Sv/r.}$ Na tym obszarze nie występują lecznicze wody radonowe. Stężenie radonu w badanych ujęciach wód osiągało maksymalnie 50 ± 5 Bq/l, zatem radon nie podwyższał znacząco dawek efektywnych (tabela 40). Na terenie Sudetów natomiast wody bogate w radon występują bardzo licznie. Dodanie do całkowitej dawki efektywnej wkładu pochodzącego od radonu wchłanianego do organizmu wraz ze spożywaną wodą podwyższa wartości na od 4 $\mu\text{Sv/r.}$ aż do 1101 $\mu\text{Sv/r.}$ (mediana 66 $\mu\text{Sv/r.}$). Radon uwalniany do powietrza podczas użytkowania wody, z którą doprowadzany jest do mieszkań, w wyniku inhalacji przedostaje się do płuc mieszkańców i stanowi przyczynę otrzymania przez nich dodatkowej dawki. Oszacowane z zastosowaniem modelu Crowforda-Browna i Cotherna dawki wynosiły od 0,1 mSv/r. do 24,8 mSv/r. (tabela 41). Należy jednak przypomnieć, że są to obliczenia na podstawie modelu z dużą liczbą różnych parametrów, mogą więc być przeszacowane.

Dawki efektywne zaprezentowane w badaniach są wyższe od dawek otrzymanych przez innych autorów dla polskich wód podziemnych i powierzchniowych (Pietrzak-Flis 1999; Pietrzak-Flis i in. 2005; Skwarzec i in. 2001, 2003). Wymienione publikacje dotyczyły jednak znacznie mniejszej liczby prób i najczęściej nie brały pod uwagę lokalizacji południa Polski. Całkowita dawka otrzymywana przez mieszkańców regionu Wałbrzycha od izotopów uranu $^{234,238}\text{U}$, toru $^{228,230,232}\text{Th}$ i radu ^{226}Ra z pożywieniem i wodą pitną wynosiła 5,6 $\mu\text{Sv/r.}$, z czego 74% pochodziło od ^{226}Ra (Pietrzak-Flis 1999). Ta sama autorka oszacowała wkład w dawkę efektywną od izotopów uranu $^{234,235,238}\text{U}$ wchłanianych z wodociągową wodą pitną w różnych miastach Polski (Pietrzak-Flis 2005). Próby reprezentowały zarówno wodę powierzchniową, jak i podziemną. Średnia roczna dawka efektywna dla 16 prób z różnych miast na terenie całej Polski od ^{238}U wynosiła 0,34 μSv , natomiast od ^{234}U — 0,47 μSv , przy czym wartości dawek dla wód powierzchniowych były nieco wyższe niż te od wód podziemnych. Badania dotyczące izotopów uranu $^{234,238}\text{U}$ i polonu ^{210}Po w 8 próbach wody pitnej w aglomeracji Gdańska wykazały średnią roczną dawkę efektywną od tych radionuklidów wynoszącą 0,317 $\mu\text{Sv/r.}$ (Skwarzec 2001). Ten sam autor wyznaczył średnią roczną dawkę efektywną od tych samych radionuklidów dla 10 butelkowanych mineralnych wód z różnych lokalizacji w Polsce. Wyniosła ona 0,00236 $\mu\text{Sv/r.}$ (Skwarzec 2003).

Stężenia niektórych izotopów promieniotwórczych w polskich wodach butelkowanych przedstawiane były także w innych nielicznych publikacjach, jednak bez oszacowywania dawek efektywnych dla ludności spożywającej te wody (Mielnikow i in. 2000; Bem i in. 1998).

13.9. Roczne dawki efektywne pochodzące od spożywanej wody w Europie

Roczne dawki efektywne od radionuklidów wchłoniętych z wypijaną wodą w różnych krajach europejskich zaprezentowano w tabeli 43. Literatura na ten temat jest uboga. Dane literaturowe są trudne do porównań ze względu na to, że autorzy włączają do całkowitej rocznej dawki efektywnej różne radionuklidy. Wyniki dotyczą najczęściej wód z odwiertów i studni prywatnych dostarczających wodę do gospodarstw domowych, także wody wodociągowej, natomiast bardzo niewiele jest danych na temat wód mineralnych w różnych krajach.

Zebrane nieliczne dane wskazują jednak na dużą rozpiętość otrzymywanych dawek. Średnie wartości dawek wahają się w zakresie od poniżej 0,005 mSv/r. do 4,2 mSv/r. We wszystkich krajach największy wkład w otrzymywaną dawkę wnosi radon ^{222}Rn . Zdarzają się przypadki raportowania bardzo wysokich dawek efektywnych. I tak największa dawka otrzymana w przypadku wód fińskich od radionuklidów naturalnych łącznie z radonem wyniosła 70 mSv/r. (Vesterbacka i in. 2005).

Ukazała się również publikacja określająca dawkę spowodowaną przez zainhalowany ^{222}Rn uwalniany z wody pitnej do powietrza w domach mieszkalnych w Austrii (Schönhofer 1992). Autor ten szacuje, że w przypadku wody wodociągowej o stężeniu radonu około 100 Bq/l dodatkowa dawka, którą otrzymują mieszkańcy, waha się w granicach od 0,4 mSv/r. do 0,7 mSv/r. Zastrzega jednak, że prawdopodobnie przyjęty przez niego stopień wymiany powietrza jest zawyżony i otrzymana dawka może być nawet dwukrotnie większa. Oszacowana dawka — pochodząca od ^{222}Rn wchłoniętego podczas konsumpcji wody — była o rząd wielkości mniejsza. Wartości otrzymane w niniejszych badaniach mieszczą się w podobnym zakresie dla stężeń aktywności ^{222}Rn do 50 Bq/l. W przypadku duńskich wód pitnych K. Ulbank i O. Klinder (1984) uzyskali średnią dawkę od radonu uwalnianego z wody do powietrza wynoszącą 0,5 mSv, co pokrywa się z wynikami F. Schönhofera (1992).

Jeżeli chodzi o wody badane pod kątem długożyciowych radionuklidów, to największy wkład do dawki efektywnej wносił najczęściej ^{226}Ra (Fernandez i in. 1992; Botezatu i in. 2005). W wodach szwajcarskich dominował ^{228}Ra (Deflorin, Surbeck 2004). W wodach fińskich największy wkład do dawki efektywnej pochodzi od ^{210}Po . W wodach południowej Polski z analizowanych obszarów największy wkład od długożyciowych radionuklidów pochodził od ^{226}Ra .

Na tle wyników otrzymanych w różnych krajach europejskich opublikowane dotychczas roczne dawki efektywne dla wód podziemnych z terenu Polski są dość niskie (tabela 43). Należy jednak zauważyć, że roczne spożycie wody

Tabela 43. Roczne dawki efektywne od spożywanej wody w różnych krajach europejskich

Kraj	Dawka efektywna [mSv/r.]	Rodzaj ujęcia	Radionuklidy do oszacowania dawki	Literatura
Polska	0,001—0,032	odwierty, studnie, wypływy	^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U	Kozłowska i in. 2007b
Polska	0,007—0,4	odwierty, studnie, wypływy	^{222}Rn	Kozłowska i in. 2007b
Finlandia	0,39; 0,05	odwierty, studnie kopane	^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{238}U , ^{234}U , ^{210}Po , ^{210}Pb	Vesterbacka i in. 2005
Szwecja	0,51	odwierty	^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U , ^{234}U , ^{210}Po	Isam Salih i in. 2002
Ukraina	0,22	odwierty	^{222}Rn , ^{226}Ra , U_{nat}	Zelensky i in. 1993
Dania (Bornholm)	0,16	odwierty	^{222}Rn , ^{226}Ra	Ulbank i Klinger 1984
Dania (poza Bornholmem)	<0,005	odwierty	^{222}Rn , ^{226}Ra	Ulbank i Klinger 1984
Hiszpania	0,0004—3,3	odwierty, studnie	^{222}Rn	Galan Lopez i in. 2004
Hiszpania	4,2	odwierty, studnie	radionuklidy długożyciowe	Fernandez i in. 1992
Szkocja	0,03	studnie	^{222}Rn	Al-Doorie i in. 1993
Szwajcaria	0,003	woda wodociągowa	^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U	Deflorin i Surbeck 2004
Austria	0,12	woda wodociągowa	^{226}Ra	Schönhofer 1992
Węgry	<0,1	woda wodociągowa	^{222}Rn , ^{226}Ra	Kovacs i in. 2003
Grecja	<0,05	woda wodociągowa	^{222}Rn	Kritidis i Angelou 1984
Polska	0,0045	woda mineralna	^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{238}U	Kozłowska i in. 2007a
Rumunia	0,001—0,014	woda mineralna	U_{nat} , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K	Botezatu i in. 2005
Niemcy	0,0475*	woda mineralna	^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U	Obrikat i in. 2004
Hiszpania	0,11—2,26	woda mineralna	U_{nat} , ^{226}Ra	Martin Sanchez i in. 1999

* Mediana wyników.

źródlanej i mineralnej przyjęte przez B. K o z ł o w s k ą i in. (2007a, b) wynosiło, zgodnie z polskimi danymi statystycznymi, 58 l, podczas gdy autorzy pozostałych publikacji przyjmowali w przypadku wód mineralnych nawet spożycie 730 l. Przyjmując wyższą wartość spożycia wody, liczącą 730 l rocznie, dawka efektywna od izotopów radu dla silnie mineralizowanej wody Zuber z terenu Karpat Zewnętrznych wyniesie 54 μSv , co stanowi dopiero połowę dopuszczalnego limitu. Uwzględnienie w dawce radonu podwyższa jej wartość co najmniej o rząd wielkości.

14. Gromadzenie się radionuklidów w organizmie i rekomendowane limity dawek

Nieufność społeczeństwa dotycząca promieniowania jonizującego wynika głównie z dramatycznych doświadczeń z użyciem broni atomowej przez USA w Japonii w czasie drugiej wojny światowej oraz związanych z awariami w elektrowniach atomowych, zwłaszcza w Czarnobylu w 1986 r. Energetyka jądrowa, z zachowaniem odpowiednich norm bezpieczeństwa w procesie technologicznym, jest najczystszy i najtańszy źródłem energii na świecie. Powinna zyskiwać jak największą rzeszę zwolenników, dlatego też należy upowszechniać na jej temat jak najwięcej rzetelnych informacji, będących przeciwagą dla poglądów głoszonych przez niektórych ekologów. Nie należy również mylić udowodnionych naukowo informacji o zastosowaniu energii jądrowej ze spekulacjami na temat rzekomo dobroczynnych skutków niskich dawek promieniowania jonizującego dla organizmu ludzkiego, które ukazują się w prasie (Dobroczynne..., 2006). Environmental Protection Agency (2000) w opublikowanych wytycznych dotyczących promieniotwórczości naturalnej w wodzie pitnej jednoznacznie wypowiada się na temat efektów zdrowotnych, które mogą być wynikiem ekspozycji organizmu człowieka na radionuklidy spożywane z wodą. Według ekspertów EPA, ekspozycja na którąkolwiek z form promieniowania, α , β czy γ , zwiększa ryzyko zachorowalności na raka. EPA publikuje swe wytyczne, powołując się na zdanie ekspertów z następujących innych światowych ciał doradczych zajmujących się m.in. promieniotwórczością na poziomie środowiskowym: ICRP (International Commission on Radiological Protection), NCRP (National Council on Radiation Protection and Measurements), BEIR (National Academy of Sciences Committee on the Biological Effects of Ionizing Radiation), UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation), NRBP (National Radiation Protection Board). Promieniowanie α , β czy γ emitowane przez radionuklidy nazywane jest jonizującym ze względu na posiadanie energii wystarczającej na oderwanie elektronów z atomów budujących materię czy komórki, przez które ono przenika. Jonizacja może doprowadzić do zmian chemicznych w biologicznie istot-

nych molekułach, np. w kwasie dezoksyrybonukleinowym (DNA). DNA występuje w chromosomach i odgrywa rolę nośnika informacji genetycznej organizmów żywych. Uszkodzenie DNA może spowodować zmianę kodu genetycznego komórki, co może prowadzić do rozwoju nowotworu. Większość uszkodzeń komórek regeneruje sam organizm, odtwarzając prawidłowe funkcje biologiczne, jednak wzrost ekspozycji na promieniowanie jonizujące jest związany ze wzrostem ryzyka wystąpienia nowotworu lub szkodliwych mutacji genetycznych, które mogą być przekazane przyszłym pokoleniom (EPA 2000).

EPA opiera się na trzech założeniach, na podstawie których szacuje efekty zdrowotne czy też ryzyko wystąpienia nowotworu pod wpływem promieniowania jonizującego:

Liniowy, bezprogowy model ryzyka (ang. LNT – *linear, nontreshold*)

Model LNT zakłada, że prawdopodobieństwo uszkodzenia DNA i rozwoju nowotworu jest wprost proporcjonalne do dawki, czyli ekspozycja nawet na najniższe dawki promieniowania niesie potencjalne ryzyko zachorowalności organizmu na nowotwór. Pojedyncza „dzika” komórka, zmutowana przez promieniowanie nawet pojedynczą cząstką α , może zapoczątkować rozwój nowotworu.

Brak stężenia progowego dla radu

Propozycja istnienia progowej wartości stężenia dla radu pojawiła się w wyniku szacunkowych badań grupy pracowników zajmujących się malowaniem tarcz zegarków farbą zawierającą rad („Radium Dial Painters”) (np. <http://cedr.lbl.gov> — oficjalna strona U.S. Departament of Energy). Wśród kilku tysięcy pracowników zanotowano wiele przypadków nowotworu kości szczęki i ust, jednak liczba podawanych danych, zarówno zatrudnionych pracowników, jak i zachorowalności na nowotwór, różni się w zależności od źródła. Ze względu na brak konkretnych danych o ilości spożytego radu i wielkości dawki, a także zbyt małą grupę badanych, na podstawie której można wyciągać wnioski, EPA zdecydowanie odrzuca propozycję zastosowania dozwolonej progowej wartości stężenia aktywności spożywanego radu ze środowiskową wodą pitną.

Brak akceptacji dla „korzystnych” efektów płynących z ekspozycji na promieniowanie jonizujące

Terminy „hormeza” i „reakcja adaptacyjna organizmu” nie mają w sensie pozytywnym zastosowania do środowiskowych poziomów promieniowania. Pojęcie „hormeza” pierwotnie służyło do opisu efektu stymulującego organizm, bez określenia, czy jest to efekt dobry, czy też zły. Hormeza nie jest zjawiskiem ściśle sprecyzowanym. Biologiczne, chemiczne bądź fizyczne czynniki mogą stymulować hormezę, np.: zimno, stres psychiczny, toksyczne chemikalia, anty-

biotyki lub promieniowanie jonizujące. Używany w literaturze termin „hormeza radiacyjna” stosowany jest bezpodstawnie jako efekt korzystny. Ponadto reakcja adaptacyjna organizmu, czyli „przyzwyczajanie” organizmu na działanie stresu w przypadku ekspozycji na środowiskowe wartości promieniowania również może nie zadziałać w oczekiwany sposób (np. może wystąpić efekt synergii).

Z uwagi na przytoczoną argumentację EPA (2000) ustanowiła dwa limity zawartości radionuklidów w wodzie pitnej: zalecany (ang. MCLG — *maximum contaminant level goal*) oraz kontrolny (ang. MCL — *maximum contaminant level*), przedstawione w tabeli 44. Zalecana zerowa wartość stężenia radionuklidów w wodzie (innych niż radon) jest konsekwencją bezprogowego modelu wystąpienia ryzyka nowotworu z powodu promieniowania jonizującego.

Tabela 44. Zalecany (MCLG) oraz kontrolny (MCL) limit stężenia radionuklidów (bez radonu) w wodzie pitnej (EPA 2000)

Radionuklid	MCLG [pCi/l]	MCL
^{226}Ra oraz ^{228}Ra razem	zero	5 pCi/l (0,185 Bq/l)
Całkowita promieniotwórczość α (bez U i Rn)	zero	15 pCi/l (0,555 Bq/l)
Promieniotwórczość α i fotony γ	zero	4 mrem/r. (0,04 mSv)
Uran	zero	30 $\mu\text{g/l}$

14.1. Limity dawek pochodzące od radonu

Spośród naturalnych źródeł promieniowania oddziałujących na człowieka radon stanowi największe zagrożenie radiologiczne. W średnim rocznym efektywnym równoważniku dawki otrzymanej przez mieszkańca Polski w 1991 r. około 42% stanowił radon (por. rozdz. 3). W procesie oddychania radon jako gaz szlachetny prawie nie zostaje zatrzymany w płucach, natomiast jego pochodne przyłączone do cząstek aerozoli osadzają się głównie na ściankach oskrzeli. Pochodne radonu, ^{218}Po oraz ^{214}Po , emitują cząstki α o energiach odpowiednio 6,0 MeV oraz 7,69 MeV, napromieniowując komórki oskrzeli i płuc. Ekspozycja na radon, a tym samym jego pochodne może przyczynić się do rozwoju raka płuc (National Research Council, 1999).

Oszacowanie ryzyka zachorowalności na nowotwór w efekcie spożywania radonu wraz z wypijaną wodą stwarza dużo większe problemy. Na podstawie badań ustanowiono poziom absorpcji radonu w obiegu żołądkowo-jelitowym oraz następującą potem jego eliminację przez płuca (National Research Council 1999). W ciągu około godziny 95% początkowej wartości ^{222}Rn wydychane jest

przez płuca. Stąd wniosek, że wchłanianie ^{222}Rn wraz z wodą stanowi głównie zagrożenie dla żołądka. Komisja National Research Council (1999) oszacowała, że około 30% radonu w żołądku rozpada się w jego ściankach ze względu na mały zasięg cząstek α emitowanych przez radon i jego krótkożyciowe pochodne. Gdy radon dostanie się do krwioobiegu, zarówno z żołądka, jak i z jelita cienkiego, rozprzestrzenia się w organizmie człowieka zgodnie z obiegiem krwi i względną rozpuszczalnością w organach i we krwi. Z chwilą wnikięcia z krwią do płuc, w miejscu wymiany gazowej w płucach, radon zostaje usunięty z organizmu. Z tego względu National Research Council (1999) oszacowała ryzyko nowotworu żołądka wywołanego piciem wody zawierającej radon jako bardzo małe, wynoszące prawdopodobnie 20 przypadków śmiertelnych rocznie, w porównaniu z 13 tys. przypadków nowotworu żołądka z innych przyczyn. National Research Council (1999) porównuje roczną liczbę przypadków zachorowalności na nowotwór z różnych przyczyn, w tym z powodu oddziaływania radonu:

- 160 000 przypadków śmierci spowodowanej nowotworem płuc, głównie na skutek palenia papierosów,
- 19 000 przypadków śmierci z powodu nowotworu płuc powiązanych z wdychaniem radonu oraz z wdychaniem radonu i paleniem papierosów,
- 13 700 przypadków nowotworu żołądka z różnych przyczyn,
- 700 przypadków nowotworu płuc od radonu wdychanego z powietrzem na zewnątrz budynków,
- 160 przypadków nowotworu płuc powiązanych z wdychaniem radonu uwolnionego z wody do powietrza w gospodarstwie domowym (zakres od 25 do 280),
- 20 przypadków nowotworu żołądka z powodu wchłaniania radonu z wypijaną wodą (z niejednoznacznością szacunków w zakresie od 1 do 50).

W związku z tym National Research Council podsumowuje, że ryzyko nowotworu spowodowane zawartością radonu w wodzie związane jest z jego transferem z wody do powietrza w mieszkaniu, a następnie inhalacją radonu i jego pochodnych do płuc, a tylko w niewielkim procencie bezpośrednio z konsumpcją wody.

W innej publikacji (Council Directive 96/29/Euratom 1996) oszacowano, że krótkożyciowe pochodne radonu ^{222}Rn (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi i ^{214}Po) wnoszą razem 7,7% wkładu do dawki efektywnej spowodowanej przez radon, zakładając, że w wodzie są one w równowadze promieniotwórczej z ^{222}Rn . Wyjątek stanowi przypadek, w którym gazowy ^{222}Rn jest odgazowany z wody, lecz jego pochodne pozostają w niej, jakkolwiek w tym przypadku dawka od krótkożyciowych pochodnych radonu w odgazowanej wodzie jest wciąż mniejsza niż 10% dawki od ^{222}Rn w wodzie nieodgazowanej.

W 2001 r. EU Commission of the European Communities opublikowała wytyczne dotyczące ochrony ludności przed ekspozycją na radon w wodociągowej

wodzie pitnej (EU Commission Recommendation 2001), ustalając dopuszczalny poziom ^{222}Rn na 100 Bq/l. Wyższy poziom może zostać zaakceptowany, jeżeli służby publiczne wprowadzą działania redukujące jego ilość. Jeżeli stężenie aktywności jest wyższe niż 1000 Bq/l, to usprawiedliwione jest wprowadzenie działań zmierzających do obniżenia poziomu na podstawie ochrony radiologicznej. National Research Council (1999) rekomenduje natomiast limit stężenia radonu w wodzie pitnej na 150 Bq/l.

EU Commission Recommendation (2001) za National Research Council (1999) oraz UNSCEAR (2000) szacuje, w jakim stopniu radon przenika z wody podczas jej użytkowania do powietrza mieszkalnego. Z powodu stosunkowo małej objętości wody używanej w mieszkaniu w porównaniu z objętością powietrza, do którego uwalniany jest radon, a także zachodzącej wymiany powietrza z powietrzem atmosferycznym określa się, że radon pochodzący z wody stanowi jedynie mały ułamek stężenia radonu w powietrzu. Do powietrza mieszkalnego przedostaje się jedynie 1/10 000 część radonu z wody. Dla typowej wartości stężenia radonu w wodzie wynoszącego $10\,000\text{ Bq/m}^3$ ($= 10\text{ Bq/l}$) stężenie radonu w powietrzu wzrośnie średnio o 1 Bq/m^3 . Jednakże UNSCEAR (2000) podaje wyniki badań szczegółowych, na podstawie których został wyznaczony przytoczony 10^{-4} średni współczynnik przenikania radonu z wody do powietrza. Pomiary stosunku stężenia radonu powietrze — woda, przeprowadzone w 100 głównych miastach w Chinach, wykazały zakres wartości od 2 do $70 \cdot 10^{-4}$. Reasumując, można stwierdzić, że w przypadku podwyższonych wartości stężenia radonu w wodzie na danym obszarze nie należy lekceważyć faktu, że jest on również uwalniany do powietrza. W Polsce przykładem może być woda z ujęcia Sancta Maria w Świeradowie-Zdroju, będąca wodą użytkową dla dwóch budynków mieszkalnych. W ujęciu tym średnie stężenie radonu wynosi $1070 \pm 88\text{ Bq/l}$ (tabela 25, rozdz. 12.3.2), co zgodnie z cytowanym współczynnikiem przenikania skutkuje podwyższeniem stężenia radonu w powietrzu mieszkalnym o 100 Bq/m^3 , czyli nie jest wartością zaniedbywalnie niską.

14.2. Limity dawek pochodzące od radu

Rad i uran są pierwiastkami promieniotwórczymi, zatem ocena ich szkodliwości dla zdrowia ludzi jest domeną radiotoksykologii. Rozróżnia się cztery grupy radiotoksyczności nuklidów promieniotwórczych — rad znajduje się w grupie najbardziej toksycznych. Spośród pierwiastków ziem alkalicznych promieniotwórczy rad stanowi jedno z największych potencjalnych zagrożeń dla zdrowia ludzi. Izotop ^{226}Ra emituje, oprócz cząstek α , promieniowanie γ o energii 185,6 keV, natomiast ^{228}Ra jest emitерem promieniowania β ($E_{\text{max}} = 55\text{ keV}$).

Rad może wnikać do organizmu na drodze oddechowej lub w wyniku konsumpcji żywności bądź wody. Nie wiadomo, czy może przeniknąć przez skórę (EPA 1990). Wchłonięty do płuc może pozostać tam przez miesiące, a stopniowo przechodząc do krwioobiegu, przedostaje się do innych partii ciała, głównie do kości.

Zgodnie z ICRP67 (1993), zachowanie się radu w ciele człowieka jest podobne do zachowania baru. Rad jest transferowany przez trakt gastryczny do krwi oraz płuc i w zasadzie zachowuje się jak wapń. Jednakże szybkość jego transferu pomiędzy plazmą, kośćmi, tkanką miękką, układami wydalniczymi moczu i kału jest inna niż szybkość transferu wapnia. Znaczna część wchłoniętego radu, około 80%, przechodzi przez jelita i jest wydalana z kałem (EPA 1990). W ciele człowieka rad jest głównie deponowany i odkładany w kościach i w tkankach miękkich. Początkowa zawartość radu odłożonego w szkieletcie człowieka obniża się po miesiącu o 10%, natomiast później spada stopniowo o 0,5—1% rocznie przez następnych 25 lat. Po wchłonięciu w tkankach miękkich zdeponowanych zostaje 20% lub więcej całkowitego stężenia aktywności radu, po czym zawartość radu spada (ICRP67 1993).

Rad jest analogiem metabolicznym wapnia, dlatego też, jak wspomniano, odkłada się wybiórczo w kościach. W większości wiąże się równomiernie, a częściowo tworzy tzw. gorące punkty w miejscach wzmożonej wymiany mineralnej kości. Nagromadzony ^{226}Ra jest źródłem napromieniowania α kości i tkanek wspomagających. Wykazano zwiększenie częstości występowania zmian nowotworowych kości (osteosarcoma) i nowotworów złośliwych u osób zawodowo narażonych na działanie ^{226}Ra (Biesiada i in. 2006). Ponadto izotop ^{226}Ra może być odpowiedzialny za wystąpienie nabłonkowego raka zatok głowy, spowodowanego uwalnianiem ^{222}Rn do przestrzeni powietrznych w zatokach, powstającego z rozpadu ^{226}Ra zakumulowanego w kościach (EPA 2000).

U pacjentów traktowanych izotopem ^{224}Ra zaobserwowano, oprócz nowotworu kości, również wzrost zachorowalności na nowotwór piersi, mięsaka tkanki miękkiej, raka wątroby, tarczycy, przewodów moczowych oraz białaczkę.

ICRP oszacował wewnątrzżołądkową absorpcję radu z wody pitnej i żywności na 15—21% wchłoniętego radu. Podobne rezultaty otrzymano z $^{224}\text{RaSO}_4$ (ICRP67 1993). Stąd wynika współczynnik absorpcji frakcyjnej f , wynoszący w przypadku dorosłych 0,2 (tabela 7, rozdz. 3.2). Absorpcja radu przez organizm dzieci jest większa niż przez organizm dorosłych, z uwagi na szybki okres dorastania.

Produkty rozpadu uranu i radu powodują dodatkowe zagrożenie dla zdrowia. Izotop ^{234}Th (z ^{238}U) ulega głównie rozpadowi w organizmie, natomiast ^{230}Th gromadzi się w kościach (EPA 1990). Polon rozprzestrzenia się zarówno w kościach, jak i w tkankach miękkich.

Przeciętne dawki ze źródeł naturalnych w sprzyjających warunkach podatności indywidualnej mogą zapoczątkować lub przyspieszyć rozwój nowotworów.

Zaburzenia cytopatologiczne, powstające w wyniku napromieniowania, są zróżnicowane i zależne od indywidualnego cyklu przemian komórki. Wiele z nich może doprowadzić do śmierci komórki. Powstające uszkodzenia mogą być częściowo lub całkowicie zregenerowane. Jednak grożą późniejszymi skutkami napromieniowania — działaniem mutagennym i rakotwórczym (Biesiada i in. 2006).

Dyrektywa UE dla wody pitnej określiła limit dawki od promieniowania wody wodociągowej wynoszący 0,1 mSv/r., z wyłączeniem ^3H , ^{40}K , ^{222}Rn i pochodnych ^{222}Rn (Council Directive 98/83/EY 1998). W praktyce oznacza to, że dawka ta dotyczy głównie izotopów uranu i radu, ewentualnie toru. Stosując współczynniki dawek z tabeli 7 (rozdz. 3.2) i uwzględniając spożycie 2 l wody dziennie, referencyjna dawka 0,1 mSv/r. odpowiada stężeniu aktywności izotopu ^{226}Ra wynoszącemu 0,5 Bq/l. W 11 przypadkach badane źródła wód podziemnych przekraczały tę wartość stężenia aktywności ^{226}Ra . Spośród nich dwa stosowane są przez mieszkańców jako woda pitna lub użytkowa, a pozostałe najczęściej są wodami leczniczymi lub mineralnymi przeznaczonymi do kuracji pitnej. Należy podkreślić, że wyznaczony limit 0,1 mSv dotyczy nie tylko samego izotopu ^{226}Ra , lecz wszystkich izotopów promieniotwórczych (z wyjątkiem wymienionych wcześniej izotopów trytu, potasu i radonu), czyli również niektórych pochodnych uranu i toru z szeregów promieniotwórczych, które są zarówno α -, jak i β -promieniotwórczymi metalami ciężkimi (np. ^{210}Po).

14.3. Limity dawek pochodzące od uranu

Toksyczność uranu ma dwojaką naturę — radiologiczną i chemiczną. Izotopy uranu ulegają rozpadowi α ; a jedynie w przypadku ^{235}U rozpadowi α towarzyszy emisja kwantów promieniowania γ , głównie o energiach 144 keV i 186 keV. Na wielkość dawki efektywnej pochodzącej od wchłonięcia uranu drogą pokarmową ma wpływ przedostawanie się substancji z jelita cienkiego do płynów ustrojowych. Oszacowano (Bem 2002), że udział tego procesu określony za pomocą tzw. współczynnika przechodzenia substancji jest mały w porównaniu z toksycznością chemiczną. O wiele bardziej niebezpieczny jest uran zainhalowany do płuc, ze względu na zatrzymywanie drobnych jego cząstek w pęcherzykach płucnych, skąd są bardzo wolno usuwane, co może zwiększyć ryzyko zachorowalności na raka płuc. Toksyczność chemiczna uranu, jak i innych metali ciężkich, wynika z jego powinowactwa do białek oraz tworzenia trwałych kompleksów z biologicznymi ligandami o niskiej masie atomowej. Jony uranylowe UO_2^{2+} , po przedostaniu się z pożywienia do płuc lub krwi, czę-

ściowo odkładają się na powierzchni kości razem z wapniem, jednak około 90% z nich jest wydalane wraz z moczem w ciągu 24 h. Duża szybkość wydalania uranu z moczem powoduje jego przejściowe nagromadzenie się w nerkach, co może uszkadzać kanaliki nerkowe, a nawet kłębuszki nerkowe. Zgodnie z ICRP69 (1995), większość wchłoniętego uranu zostaje wydalona w ciągu kilku miesięcy, lecz kilka procent odkłada się na okres kilku lat. Z tkanki miękkiej uran jest transferowany do nerek i szkieletu kostnego. W szkielecie zachowanie uranu (UO_2^{2+}) jest podobne do zachowania pierwiastków ziem rzadkich. Uran wymienia się z Ca^{2+} na powierzchniach kości i zostaje zakumulowany w obszarach silnego wzrostu. Może także zostać wdyfundowany do wnętrza kości. Wątroba akumuluje 1,5—2% uranu i większość tej dawki jest wydalana w ciągu kilku tygodni. Tkanka miękka, inaczej niż wątroba i nerki, zawiera około 5% uranu, a po roku pozostaje w niej 0,3% tego pierwiastka.

Dane światowe na temat rakotwórczości uranu w przypadku człowieka i zwierząt doświadczalnych (WHO 2004) są niewystarczające. Jeśli chodzi o uran, to zaadoptowano wartość współczynnika absorpcji frakcyjnej $f = 0,02$ w przypadku dorosłych (ICRP69 1995) (tabela 7, rozdz. 3.2).

Zgodnie z aktualnym stanem wiedzy, limity dla stężenia uranu są głównie ustanawiane z uwagi na jego toksyczność chemiczną, a nie dawkę efektywną (WHO 2004). W 2003 r. WHO zaproponowała tymczasowy limit stężenia ^{238}U wynoszący 15 $\mu\text{g/l}$ (0,185 Bq/l), który oparty był na chemicznej toksyczności uranu. Jest on o połowę mniejszy od limitu zalecanego przez EPA (2002) (tabela 44).

Wytyczna UE w sprawie wodociągowej wody pitnej wprowadza referencyjną dawkę 0,1 mSv/r. — Council Directive 98/83/EY (1998). Stosując współczynniki dawek z tabeli 7 oraz zakładając, że ilość spożywanej dziennie wody jest równa 2 l, wartość ta odpowiada stężeniom aktywności ^{234}U i ^{238}U , wynoszącym odpowiednio 2,8 Bq/l i 3,1 Bq/l. Dyrektywa UE dotycząca wody pitnej nie podaje konkretnej wytycznej odnośnie do stężenia aktywności ^{238}U . Uwzględniając stosunek $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynoszący 1,5, odpowiada to wartości masy ^{238}U równej 100 $\mu\text{g/l}$.

14.4. Dozymetryczna (długoterminowa) interpretacja badań

Narażenie całego organizmu oraz pojedynczego, najbardziej zagrożonego narządu, spowodowane wchłonięciem długożyciowych izotopów radu, wyznaczone dla czasu τ równego 70 lat (uwzględniając wiek dziecięcy) zostało oszacowane zgodnie z równaniem (27) z rozdz. 3.3. Długożyciowe izotopy uranu, przebadane monitoringowo w wybranej grupie ujęć wód podziemnych, nie były

brane pod uwagę w długoterminowych obliczeniach dozymetrycznych ze względu na niskie wartości stężeń aktywności.

Przyjmując, że życie przeciętnego człowieka trwa 70 lat, wyznaczono zarówno efektywną dawkę obciążającą, jak i dawkę równoważną na powierzchnię kości, jakie otrzymują w ciągu życia mieszkańcy uzdrowisk Sudetów i Karpat Zewnętrznych w południowej Polsce. W obliczeniach uwzględniono kolejne etapy rozwoju człowieka: wiek niemowlęcy, dziecięcy i życie dorosłe, z różnymi stopniami narażenia na działanie promieniowania jonizującego, stosując współczynniki dawkowe zamieszczone w tabeli 8 z rozdz. 3.3. Dawki efektywne i równoważne zostały oszacowane jedynie dla wód użytkowych doprowadzanych do domów oraz ogólnodostępnych ujęć wód stosowanych codziennie przez mieszkańców jako woda spożywcza. W przypadku tych wód można przyjąć roczne zużycie wody w ilości 730 l (czyli 2 l dziennie). Spożywanie wody źródłanej przez ludność zamieszkującą uzdrowiska ma gwarantować lepsze samopoczucie i ochronę przed szkodliwymi substancjami, lecz zdarza się, że dodatkowo wprowadza do organizmów podwyższone ilości m.in. izotopów radu. Spożywając dziennie w ilości 2 l wodę o stężeniu radu ^{226}Ra równym $0,71 \pm 0,04 \text{ Bq/l}$ (ujęcie B3 w Dusznikach-Zdroju), wprowadza się do organizmu około $3,83 \cdot 10^{-5} \text{ mg } ^{226}\text{Ra}$. Wielkość ta wydaje się niewielka, ale staje się znacząca, jeżeli przemnoży się ją przez liczbę dni spożywania tej wody oraz zwróci uwagę na fakt stosunkowo długiego czasu połowicznego zaniku tego izotopu ($T_{1/2} = 1620 \text{ lat}$). Wartość obciążającej dawki skutecznej 25,6 mSv może otrzymać człowiek, który spożywa przez całe życie (70 lat) dziennie około 2 litrów wody z tego ujęcia (tabela 45).

Jak wynika z tabeli 45, maksymalna uzyskana wartość efektywnej dawki obciążającej, wynosząca 25,6 mSv/70 lat w przypadku obu izotopów radu $^{226,228}\text{Ra}$ o stężeniach odpowiednio $0,71 \pm 0,04 \text{ Bq/l}$ i $0,24 \pm 0,06 \text{ Bq/l}$, stanowi połowę granicznej dawki efektywnej, wynoszącej 50 mSv, jaką może otrzymać człowiek w ciągu życia. Należy pamiętać, że wkład do granicznej dawki mogą mieć zarówno izotopy radu, jak i pozostałe długożyciowe radionuklidy wchłaniane do ustroju inną drogą niż za pośrednictwem wypijanej wody, np. wraz ze spożywanym pokarmem lub wdychanym powietrzem.

Ciągłe spożywanie wody o stężeniach izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra równych proponowanym ograniczeniom (dla promieniowania α — $0,1 \text{ Bq/l}$, a dla promieniowania β — 1 Bq/l) spowoduje, że w ciągu 70 lat człowiek otrzyma obciążającą dawkę skuteczną wynoszącą 36 mSv, co stanowi 72% granicznej dawki efektywnej. Wartość ta jest bardzo duża i może świadczyć o konieczności obniżenia dopuszczalnych limitów. Trzeba mieć na uwadze, że przedstawione ograniczenie dotyczy wszystkich pierwiastków promieniotwórczych zawartych w danej wodzie naturalnej, natomiast obliczenia zostały przeprowadzone tylko dla izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra . Być może konieczne staje się wprowadzenie odpowiedniej regulacji prawnej wyszczególniającej dopuszczalne stęże-

Tabela 45. Efektywne dawki obciążające i równoważne dla stężeń izotopów radu w wybranych wodach naturalnych

Miasto	Ujęcie	Stężenie ^{226}Ra [Bq/l]	Stężenie ^{228}Ra [Bq/l]	Dawka efektywna ^{226}Ra [mSv]	Dawka efektywna $^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$ [mSv]	Dawka równoważna ^{226}Ra [mSv]	Dawka równoważna $^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$ [mSv]	Dawka równoważna $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$ [mSv]
Duszniki-Zdrój	B3 (Jacek) nr 39	0,708 0,560	0,235 0,207	17,71 14,02	25,6 21,0	334,0 264,4	96,2 84,6	430 349
Złoty Stok	źródło (studnia)	0,064	<LLD	1,60	1,6	30,2	—	30
Kletno	Źródło Marianny	0,028	<LLD	0,71	0,7	13,4	—	13
Jedlina-Zdrój	na zakręcie 1 na zakręcie 2	0,013 0,142	<LLD <LLD	0,33 3,55	0,3 3,6	6,1 67,0	— —	6 67
Sosnowka	Dobre Magdaleny	0,008 0,009	0,007 0,007	0,21 0,22	0,4 0,4	3,9 4,1	2,7 2,7	7 7
Kowary	nr 26 Jola	0,012 0,009	0,010 0,009	0,29 0,23	0,6 0,5	5,4 4,2	4,1 3,7	10 8
Świeradów-Zdrój	Sancta Maria	0,042	0,011	1,05	1,4	19,7	4,6	24
Przerzecznik-Zdrój	nr 10 nr 11 nr 13 nr 15	0,009 0,005 0,029 0,012	0,016 0,009 0,053 0,009	0,23 0,13 0,73 0,29	0,8 0,4 2,5 0,6	4,4 2,5 13,7 5,5	6,4 3,5 21,7 3,7	11 6 35 9
Krynica-Zdrój	Stołeczne 16a	0,040	0,030	1,00	2	18,9	12,3	31
Muszyzna	„Za Cerkwią”	0,170	<LLD	4,26	4	80,3	—	80

nia wszystkich radionuklidów zawartych w wodzie, mającej na względzie czas połowicznego zaniku danego pierwiastka oraz jego zachowanie w organizmie człowieka.

W przypadku granicznej dawki równoważnej na powierzchnię kości wartości otrzymanych dawek są średnio o rząd wielkości większe. Zarówno w Rozporządzeniu Rady Ministrów (2005), jak i w innych tego typu wytycznych nie podaje się limitu granicznej dawki równoważnej na te tkanki ludzkie.

15. Podsumowanie

W wyniku badań przeprowadzonych na terenie południowej Polski stwierdzono, że w wodach podziemnych będących w ruchu i wypływających na powierzchnię ziemi w postaci źródeł czy ujęć (studnie, odwierty) występuje przeważnie promieniotwórczość czasowa, wywołana głównie radonem. Radon jako gaz szlachetny nie wchodzi w związki z innymi pierwiastkami. Ulatniając się ze skał zawierających pierwiastki promieniotwórcze, w tym także rad, z którym jest genetycznie związany, przedostaje się do szczelin skalnych i może być łatwo wychwytywany przez wodę. Wody podziemne, podobnie jak strumień innych gazów (np.: CO_2 , NH_4 , H_2S), transportują radon w górne warstwy skorupy ziemskiej. W ten sposób radon, głównie izotop ^{222}Rn , mimo krótkiego okresu połowicznego zaniku ($T_{1/2} = 3,82 \text{ d}$), może przebyć znaczny odcinek drogi. Migracja radonu wraz z wodami podziemnymi występuje najintensywniej w strefach spękań, uskoków i innych deformacji tektonicznych. Różne skały, które zatrzymują wodę podziemną, np. skały ilaste, mogą stanowić przyczynę występowania stref o podwyższonych stężeniach radonu. Obszary takie mogą leżeć w znacznej odległości od miejsc, w których doszło do powstania radonu. Jak się okazuje, w Polsce najsilniej promieniotwórcze wody występują w Sudetach. Zaobserwowane tu średnie stężenia aktywności radonu wahały się od $4,2 \pm 0,4 \text{ Bq/l}$ do $1703 \pm 55 \text{ Bq/l}$ (tabela 25). W Karpatach nie stwierdzono wód radonowych. Średnie stężenia aktywności radonu dochodziły jedynie do $50 \pm 5 \text{ Bq/l}$ (tabela 28), co kwalifikuje te wody do kategorii niskoradonowych.

W tych samych ujęciach oznaczono również stężenia aktywności izotopów radu. W wodach Sudetów stężenia aktywności ^{226}Ra wahały się w granicach od $0,010 \pm 0,001 \text{ Bq/l}$ do $1,013 \pm 0,070 \text{ Bq/l}$, natomiast stężenie aktywności ^{228}Ra — od $0,03 \pm 0,01 \text{ Bq/l}$ do $0,534 \pm 0,110 \text{ Bq/l}$. W Karpatach zaobserwowane stężenia aktywności ^{226}Ra były nieco niższe, wynosiły od $0,010 \pm 0,001 \text{ Bq/l}$ do $0,49 \pm 0,14 \text{ Bq/l}$, natomiast ^{228}Ra , podobnie jak w Sudetach, od $0,018 \pm 0,004 \text{ Bq/l}$ do $0,40 \pm 0,24 \text{ Bq/l}$ (tabela 28). Dodatkowo dla uzdrowiska Świeradów — Czerniawa, leżącego na terenie krystaliniku izerskiego — formacji typowej dla

budowy Sudetów, w 20 ujęciach wód zostały oznaczone izotopy uranu ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U . Stężenia aktywności tych izotopów były najczęściej o rząd wielkości mniejsze od stężeń aktywności izotopów radu (tabela 26).

Według polskich standardów, woda pitna może zostać uznana za leczniczą, jeśli koncentracja radonu ^{222}Rn przekracza w niej 74 Bq/l (Rozporządzenie Rady Ministrów 2006). W przypadku całkowitej promieniotwórczości nieobowiązujące obecnie przepisy (Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2003) określały limity stężeń aktywności w wodach mineralnych i naturalnych wodach źródłowych: dla emiterów promieniowania α — 0,1 Bq/l, a w przypadku emiterów β — 1,0 Bq/l.

Rozkłady uzyskanych stężeń aktywności badanych izotopów miały przebieg log-normalny (rozdz. 12.3, 12.4), charakteryzujący się niesymetrycznym, długim, prawostronnym „ogonem”, świadczącym o pewnej liczbie danych znacznie odbiegających od wartości średniej. Jest to rozkład charakterystyczny dla stężeń środowiskowych pierwiastków, szeroko cytowany w literaturze. Stwierdzono również wysokie korelacje dodatnie pomiędzy całkowitą mineralizacją wód (TDS) a stężeniem izotopów radu, zarówno w przypadku wód Sudetów, jak i Karpat, oraz ujemną korelację przeciętną pomiędzy TDS a stężeniem radonu — również dla obu wymienionych obszarów. W przypadku izotopów uranu korelacja pomiędzy nimi a TDS prawie nie występuje. Ponadto dla wód obu badanych obszarów stwierdzono brak równowagi promieniotwórczej pomiędzy pierwiastkami z różnych szeregów promieniotwórczych (stosunek ^{226}Ra z szeregu uranowego do ^{228}Ra z szeregu torowego różny od 1) oraz pomiędzy członami tego samego szeregu (stosunki $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ czy $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ również różne od 1) (rozdz. 12.7). Skład chemiczny wód mineralnych waha się w bardzo szerokich granicach, różna jest więc rozpuszczalność oraz transport poszczególnych radionuklidów. W skałach zbiornikowych otaczających ujęcia na terenie uzdrowiska Świeradów — Czerniawa zaobserwowano natomiast stan bliski równowadze promieniotwórczej (rozdz. 12.6). W większości przypadków izotopu ^{226}Ra jest nieco mniej niż ^{238}U , co można wytłumaczyć większym wypłukiwaniem radu ze skał przez wodę.

Przebadanie skał zbiornikowych pozwoliło na próbę oszacowania współczynników transferu (TF) na granicy faz skała — woda (rozdz. 12.6). Jak dotychczas transfer pierwiastków badany był pomiędzy dwoma łatwo definiowalnymi elementami ekosystemu, np. z gleby do roślin czy z roślin do zwierząt. W przypadku wody obszar skał, przez które ona przepływa, jest trudny do określenia, stąd TF jest szacunkowym odzwierciedleniem relacji skała — woda. Otrzymane wyniki pokazują, że bez względu na wielkość stężeń aktywności pierwiastków w skałach i w wodzie współczynniki przenikania mają najczęściej wartości większe od 1 i są bardzo zróżnicowane, nawet w obrębie jednego rodzaju skał zbiornikowych otaczających ujęcia wodne. Widać więc, że na wielkość TF ma wpływ więcej czynników, jak: głębokość krążenia wód, temperatura wody czy mieszanie

się wód różnych typów. Otrzymane relacje można na razie traktować jako dane pilotażowe wskazujące kierunek dalszych badań w tym zakresie.

Oznaczenie stężeń aktywności izotopów radu i radonu oraz na jednym z obszarów także izotopów uranu posłużyło do oszacowania rocznych i długoterminowych dawek efektywnych, jakie otrzymują mieszkańcy południowej Polski spożywający lub użytkujący te wody podziemne. Zarówno rad, jak i uran występują w wodzie podziemnej w postaci jonów, odpowiednio Ra^{2+} i jonów uranowych UO_2^+ , tak więc ani filtrowanie, ani gotowanie wody nie usuwa ich z roztworu. Podwyższone wartości pierwiastków promieniotwórczych w wodzie skutkują podwyższonymi dawkami efektywnymi otrzymywanymi przez ludzi. W przypadku radonu zagrożenie dla zdrowia pochodzi zarówno od wchłaniania go drogą pokarmową bezpośrednio w czasie spożycia wody (tabela 39, 40), jak i drogą oddechową (tabela 41) — zagrożenie od radonu uwalnianego podczas użytkowania wody (gotowanie, prysznic, kąpiel itp.). Dopuszczalna roczna dawka efektywna od promieniowania zawartego w wodzie pitnej, z wyjątkiem ^3H i ^{222}Rn , nie powinna przekraczać 0,1 mSv. W przypadku spożycia wód mineralnych w ilości 182,5 l rocznie otrzymane wartości dawek efektywnych od izotopów radu nie przekraczają rocznego limitu. Jednak gdy jako woda spożywcza użytkowana jest woda podziemna, w siedmiu przypadkach wód w Sudetach limit został prawie osiągnięty lub nawet przekroczony (tabela 39). Należy pamiętać, że ta graniczna wartość dotyczy wszystkich pierwiastków promieniotwórczych, a nie tylko izotopów radu. Roczne dawki efektywne od izotopów uranu podwyższały całkowitą dawkę maksymalnie o 5 μSv , co stanowi bardzo mały wkład, jednak dane te dotyczą jedynie 20 ujęć wody (tabela 42). Ponadto w wodach tych nie oznaczano dalszych izotopów szeregow promieniotwórczych, ^{210}Po i ^{210}Pb , które np. w wodach fińskich dają 12% wkład w roczną dawkę efektywną. Wartości rocznych dawek efektywnych pochodzących od ^{222}Rn przekraczające 0,1 mSv/r. otrzymano dla 35 wód, w większości stosowanych w kuracjach pitnych w uzdrowiskach, a w niektórych przypadkach — jako woda użytkowa. Dla tych ostatnich wód oszacowano również roczne dawki efektywne od radonu uwalnianego z wody i wchłanianego drogą oddechową. Wahały się one od 0,1 mSv/r. aż do 24,8 mSv/r. (tabela 41). Należy pamiętać, że tych wyników nie można przyrównywać z limitem dawki dla wody pitnej, który dotyczy pierwiastków promieniotwórczych, lecz z wyłączeniem trytu i radonu. Dawki oszacowane pochodzące od wpływu radonu można jednak porównać z całkowitą roczną dawką efektywną otrzymywaną przez człowieka ze wszystkich źródeł naturalnych na Ziemi, która wynosi 2,4 mSv. Jak z tego wynika, radon zawarty w wodzie nie powinien być ignorowany, nawet jeżeli przyjmimy, że obliczenia dawek dokonane są na podstawie modelu, który może je znacznie przeszacowywać.

Graniczna efektywna dawka obciążająca, jaką może otrzymać człowiek w ciągu całego życia (70 lat) od izotopów promieniotwórczych wchłanianych do

organizmu drogą pokarmową, wynosi 50 mSv. Maksymalna uzyskana wartość efektywnej dawki obciążającej od izotopów radu zawartych w wodzie wyniosła 25,6 mSv/70 lat, co stanowi połowę dawki granicznej. Wkład w tę dawkę wnoszą jednak również inne długożyciowe radionuklidy wchłaniane do ustroju wraz ze spożytym pokarmem lub z powietrzem. Mając to na uwadze, wydaje się, że otrzymanie niemal połowy dawki jedynie ze spożywaną wodą stanowi spory wkład w całkowitą dawkę i pozostawia mały margines dla wkładu od pozostałych pierwiastków. Dawki równoważne od spożywanych z wodą izotopów radu na powierzchnię kości są o przeszło rząd wielkości większe od efektywnych dawek obciążających. Regulacje prawne nie wyszczególniają jednak, ile powinna wynosić graniczna dawka równoważna na te tkanki ludzkie.

Podczas badań stosowano techniki spektrometrii jądrowej dostępne i udoskonalane w Zakładzie Fizyki Jądrowej i Jej Zastosowań (ZFJiJZ) Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, głównie technikę ciekłoscyntylacyjną oraz spektrometrię alfa i gamma. Dodatkowo izotop ^{235}U oznaczany był w Laboratoriach Badawczych IAEA w Seibersdorf pod Wiedniem, z użyciem techniki spektrometrii mas (ICP MS) oraz dzięki pomocy i uprzejmości pracowników IAEA. Ze względu na czasochłonność i pracochłonność w przypadku preparatyki radiochemicznej radu i uranu podjęto próby znalezienia uproszczonej metody, pozwalającej na szybkie uzyskanie źródła α -spektrometrycznego dla próbek wody. Wstępne wyniki badań wskazują, że wymagania takie mogłyby spełniać dyski U/Ra pokryte dwutlenkiem manganu, produkowane przez firmę Sarad z Niemiec, adsorbujące selektywnie w odpowiednich warunkach izotopy radu lub uranu. Technika ta została w ZFJiJZ skalibrowana i przetestowana; wydaje się, że w dużym stopniu spełnia ona te wymogi (rozdz. 10). W porównaniu z innymi produktami dostępnymi na rynku jej niewątpliwą zaletą są niskie koszty zakupu dysków U/R. Na obecnym etapie metoda ta nadaje się do szybkiego oszacowania stężeń radionuklidów w wodach nisko- i średniozmineralizowanych.

Zaprezentowane w pracy badania stanowią zaledwie wycinek rozpoznania środowiska wodnego pod kątem promieniotwórczości. Podwyższone roczne dawki efektywne otrzymywane przez mieszkańców terenów południowej Polski pokazują zarówno konieczność rozpoznania środowiska wodnego pod względem zawartości tych pierwiastków, jak i obowiązek stałego monitorowania spożywanych pokarmów i wód oraz wprowadzania ograniczeń i limitów zawartości poszczególnych radionuklidów.

Niniejsza praca to pierwsze kompleksowe opracowanie zagadnienia promieniotwórczości naturalnej górskich wód podziemnych istotne z tego względu, że ciągle wzrasta spożycie wód mineralnych w gospodarstwach domowych na terenach przekraczających obszar ich występowania.

Literatura

- Al-Doorie F.N., Heaton B., Martin C.J., 1993. *A Study of ^{222}Rn in Well Water Supplies in the Area of Aberdeen, Scotland*. „Journal of Environmental Radioactivity” 18: 163—173.
- Almeida R.M.R., Lauria D.C., Ferreria A.C., Sracek O., 2004. *Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Regiao dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil*. „Journal of Environmental Radioactivity” 73: 323—334.
- Alvarado J.S., Orlandini K.A., Erikson M.D., 1995. *Rapid determination of radium isotopes by alpha spectrometry*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles” 194: 163—172.
- L'Annunziata M.F., 1998. *Handbook of radioactivity analysis*. Academic Press, USA.
- Baeza A., del Rio L.M., Jimenez A., 1998. *Procedure for simultaneous determination of $^{223,224,226,228}\text{Ra}$ by alpha and gamma spectrometry*. „Radiochimica Acta” 83: 53—60.
- Baeza A., Guillen J., 2006. *Influence of the soil bioavailability of radionuclides on the transfer of uranium and thorium to mushrooms*. „Applied Radiation and Isotopes” 64: 1020—1026.
- Banham A., 2005. *Polski rynek napojów orzeźwiających na tle świata*. „Źródło” 1 (14): 27—28.
- Barnett J.M., Holbert K.E., Stewart B.D., Hood W.K., 1996. *^{222}Rn in Arizona groundwater: lung dose estimates based on liquid scintillation characterization*. In: *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. Eds. G.T. Cook, D.D. Harkness, A.B. MacKenzie, B.F. Miller, E.M. Scott. „Radiocarbon”: 117—125.
- Bateman H., 1910. *Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations*. „Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Mathematical and Physical Sciences” 15: 423—427.
- Bem H., 2002. *Środowiskowe i zdrowotne skutki militarnego wykorzystania zubożonego uranu*. Warszawa, Państwowa Agencja Atomistyki, Międzynarodowy Instytut Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej.
- Bem H., Bem E.M., Majchrzak J., 1998. *Zawartość radu-226 w butelkowanych wodach mineralnych w Polsce*. Krajowa Konferencja Radiochemii w Chemii

- Jądrowej „W stulecie odkrycia polonu i radu”. Streszczenia, Kazimierz Dolny, 18.—21.05.1998 r.
- Bielański A., 1997. *Podstawy chemii nieorganicznej*. Część 3. Warszawa, PWN.
- Bierma T.J., Toohey R.E., 1989. *Correlation of lung dose with Rn concentration, potential α -energy concentration and daughter surface deposition: a Monte Carlo analysis*. „Health Physics” 57: 429—437.
- Biernacka M., Henschke J., Jagielak J., 1991. *Radiologiczna mapa Polski*. „Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna” 8: 3—8.
- Biesiada M., Janeczek A., Biesiada M., Muszyńska-Graca M., Dąbkowska B., Malec B., Kalińska A., 2006. *Ocena ryzyka zdrowotnego mieszkańców Wiślinki związanego z oddziaływaniem hałdy fosfogipsu*. Umoowa nr 322/UM/DZ/2005. Sosnowiec, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego.
- Blackburn R., Al-Masri M.S., 1993. *Determination of Radon-222 and Radium-226 in water samples by Cerenkov counting*. „Analyst” 118: 873—876.
- Blanco Rodroguéz M.P., Vera Tome F., Lozano J.C., Gomez Escobar V., 2000. *Sequential method for the determination of uranium, thorium and ^{226}Ra by liquid scintillation alpha spectrometry*. „Applied Radiation and Isotopes” 52: 705—710.
- Botezatu E., Iacob O., Elisei G., Capitanu O., 2005. *Exposure of the population through mineral water consumption*. „Radioactivity in the Environment” 7: 1099—1107.
- Budzanowski M., 1994. *Fizyka radonu*. W: *Radon, właściwości, ryzyko, przeciwdziałanie*. Red. T. Niewiadomski. Kraków, Instytut Fizyki Jądrowej PAN: 12—28.
- Buheitel F., 1993. *The determination of low levels of radium isotopes and radon by delayed coincidence liquid scintillation spectrometry*. In: *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992*. Eds. J.E. Noakes, F. Schönhofer, H.A. Polach. „Radiocarbon”: 83—88.
- Burnett W.C., Corbett D.R., Schultz M., Horwitz E.P., Chiari- zia R., Dietz M., Anil Thakkar, Fern M., 1997. *Pre-concentration of actinide elements from soils and large volume water samples using extraction chromatography*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 226: 121—127.
- Canberra — Packard 2007. *Comprehensive Nuclear Power Solutions, Measurement solutions for safety and security*. Katalog produktów (www.canberra.com).
- Chałupnik S., Lebecka J., Mielnikow A., Michalik B., 1996. *Determining radium in water: comparison of methods*. In: *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*. Eds. G.T. Cook, D.D. Harkness, A.B. MacKenzie, B.F. Miller, E.M. Scott. „Radiocarbon”: 103—109.
- Chau N.D., Niewodniczański J., Dorda J., Ochoński A., Chru- ściel E., Tomza I., 1997. *Determination of radium isotopes in mine waters through alpha- and beta-activities measured by liquid scintillation spectrometry*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 222 (1—2): 69—74.
- Ciężkowski W., 1990. *Studium hydrogeochemii wód leczniczych Sudetów polskich*. Wrocław, Politechnika Wrocławska, Instytut Geotechniki.

- Ciężkowski W., 2000. *Zdroje ziemi kłodzkiej. Historia, przyroda, kultura*. Red. W. Ciężkowski, J. Dębicki, R. Gładkiewicz. Wrocław—Kłodzko.
- Cizdziel J., Farmer D., Hodge V., Lindley K., Stetzenbach K., 2005. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in groundwater from Southern Nevada: a comparison of alpha counting and magnetic sector ICP—MS. „Science of the Total Environment” 350: 248—260.
- Council Directive 96/29/Euratom of 13 May 1996 laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation. „Official Journal” 1996, No. L159, 29.6.1996: 0001—0114.
- Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. „Official Journal” 1996, No. L330, 5.12.98: 32—54.
- Crespo M.T., Jimenez A.S., 1997. *On the determination of radium by alpha-spectrometry*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 221 (1—2): 149—152.
- Crowford-Brown D.J., Cothorn C.R., 1987. *A Bayesian analysis or scientific judgment of uncertainties in estimating risk due to ^{222}Rn and U.S. public drinking water supplies*. „Health Physics” 53: 11—21.
- Curie L.A., 1968. *Limits for Qualitative detection and Quantitative determination*. „Analytical Chemistry” 40 (3): 586—593.
- Dawczyński D., 2003. *Oznaczanie izotopów alfa promieniotwórczych przy pomocy dysku U/Ra firmy SARAD — test metody*. Praca magisterska. Katowice, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii.
- Debertin K., Helmer R.G., 1988. *Gamma- and X-ray spectrometry with semiconductor detectors*. The Netherlands, Elsevier Science Publishing Company.
- Deflorin O., Surbeck H., 2004. *Natürliche Radionuklide in Grundwässern des Kantons Graubünden*. In: *Umweltradioaktivität und Strahlendosen in der Schweiz 2003*. Hrsg. H. Völkle, M. Gobet. Bern, Bundesamt für Gesundheit.
- Delacroix D., Guerre J.P., Leblanc L., Hickman C., 2002. *Radiation Protection Dosimetry, Radionuclide and Radiation Protection Data Handbook*. Vol. 98, no. 1. Nuclear Technology Publishing, USA.
- Dobroczynne promieniowanie*. „Przekrój” 2006, 23 listopada.
- Dowgiałło J., Korski A., Potocki I., 1969. *Geologia surowców balneologicznych*. Warszawa, Wydawnictwo Geologiczne.
- Duffey J.M., Case F.I., Metzger R.I., Jessop B.J., Schweitzer G.K., 1997. *Development of a rapid procedure for the measurement of uranium in drinking water by PEARLS spectrometry*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 221: 115—122.
- Durecova A., 1997. *Contribution to the simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra by using 3M's EMPORETM Radium Rad Discs*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 223 (1—2): 225—228.
- Eichstaedt I., 1973. *Księga pierwiastków*. Warszawa, Wiedza Powszechna.
- Eikenberg J., Bajo S., Beer H., Hitz J., Ruethi M., Zumsteg I., Letessier P., 2004. *Fast methods for determination of anthropogenic actinides and U/Th-series isotopes in aqueous samples*. „Applied Radiation and Isotopes” 61: 101—106.

- Eikenberg J., Tricca A., Vezzu G., Bajo S., Ruethi M., Surbeck H., 2001. *Determination of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{224}Ra in natural water via adsorption on MnO_2 -coated discs*. „Journal of Environmental Radioactivity” 54: 109—131.
- Einax J.W., Zwanziger H.W., Geiß S., 1997. *Chemometrics in Environmental Analysis*. Chapter 4: *Sampling and Sampling Design*. Wiley-VCH Verlag GmbH: 95—137.
- Eisenbud M., Gesell T., 1997. *Environmental radioactivity from natural, industrial and military sources*. San Diego.
- Encyklopedia techniki. *Energia jądrowa*, 1970. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: 391—392.
- EPA, 1985. Practical Guide for Ground-Water Sampling. Contract no. CR-809966-01 <http://www.epa.gov/swerst1/cat/pracgw.pdf>
- EPA, 1990. Environmental Protection Agency, Toxicological profile for radium, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service in collaboration with U.S. Environmental Protection Agency, December, 1990.
- EPA, 2000. Environmental Protection Agency, National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Final Rule. Federal Register. Vol. 65, No. 236. December 7, 2000.
- EU Commission Recommendation 2001/928/Euratom of 20 December 2001 on the protection of the public against exposure to radon in drinking water supplies. „Official Journal” L 344, 28/12/2001P.0085—0088, notified under document number C 4580, 2001.
- EURACHEM/CITAC Guide, 2000. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Eds. S.L.R. Ellison, M. Rosslein, A. Williams. Vienna, International Atomic Energy Agency.
- Fernandez F., Lozano J.C., Comez J.M.G., 1992. *Natural Radionuclides in Ground Water in Western Spain*. „Radiation Protection Dosimetry” 45 (1—4): 227—229.
- Firestone R., Shirley V.S., 1996. *Table of Isotopes*. Part 2: A = 151—272. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, John Wiley & Sons Inc.
- Galan Lopez M., Martin Sanchez A., Gomez Escobar V., 2004. *Estimates of the dose due to ^{222}Rn concentrations in water*. „Radiation Protection Dosimetry” 111 (1): 3—7.
- GANAAS, 1991. Nuclear Analysis Software. Part 2: Gamma Spectrum Analysis Activity Calculation and Neutron Activation Analysis. Computer Manual Series No. 3. Vienna, International Atomic Energy Agency.
- Goldin A.S., 1961. *Determination of Dissolved Radium*. „Analytical Chemistry” 33: 406—408.
- Guide ST 12.3, 1993. Radioactivity of household water. Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety.
- Gupta B., Malik P., Deep A., 2002. *Extraction of uranium, thorium and lanthanides using Cyanex-923: Their separations and recovery from monazite*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 251: 451—45.
- Haaslahti J., Aalto J., Oikari T., 2000. *A portable liquid scintillation counter for general LSC and high sensitivity alpha-counting applications*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 243 (2): 377—381.

- Hakam O.K., Choukri A., Reyss J.L., Lferde M., 2001. *Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratio in samples from some natural water sources in Morocco*. „Journal of Environmental Radioactivity” 57: 175—189.
- Hercman H., 2003. *Grupa metod wykorzystujących zaburzenie równowagi w naturalnych szeregach promieniotwórczych i ich wykorzystanie w geologii*. V Ogólnopolska Sesja Naukowa nt. „Datowanie minerałów i skał”. Kraków, 10.—12.02.2000: 26—28.
- Hercman H., Goslar T., 2002. *Uranium — series and radiocarbon dating of speleothems — methods and limitations*. „Acta Physica Polonica” 52 (1): 35—41.
- Herranz M., Abelairas A., Legarda F., 1997. *Uranium contents and associated effective doses in drinking water from Biscay, Spain*. „Applied Radiation and Isotopes” 48 (6): 857—861.
- Herranz M., Abelairas A., Legarda F., 1999. *Uranium contents in raw waters from Biscay, Spain*. „Applied Radiation and Isotopes” 51: 203—208.
- Hetman A., 1999. *Oznaczanie izotopów radu ^{226}Ra , ^{228}Ra w wodach naturalnych południowej Polski oraz określenie związku pomiędzy występowaniem radu ^{226}Ra i radonu ^{222}Rn* . Praca doktorska. Katowice, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii.
- Hetman A., Dorda J., Zipper W., 1998. *Determination of Radium Isotopes Concentrations in Mineral Waters by Liquid Scintillation Method*. „Nukleonika” 43 (4): 481—488.
- Hoffmann E. de, Chatette J., Stroobant V., 1998. *Spektrometria mas*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Hofmann W., Koblinger L., Martonen T.B., 1989. *Structural differences between human and rat lungs: implications for Monte Carlo modeling of aerosol deposition*. „Health Physics” 57: 41—47.
- Hopke P.K., Ramamurthi M., Knutson E.O., 1990. *A measurement system for Rn decay product lung deposition based on respiratory models*. „Health Physics” 58: 291—295.
- Hryniewicz A., 2001. *Człowiek i promieniowanie jonizujące*. Red. A. Hryniewicz. Warszawa.
- IAEA, 1984. *The Behavior of Radium in Waterways and Aquifers*. Technical Report Series No. 301. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA, 1990. *The Environmental Behavior of Radium*. Technical Report Series No. 310. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA, 1994. *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments*. Technical Report Series No. 364. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA, 2001. *The Classification of Soil Systems on the Basis of Transfer Factors of Radionuclides from Soil to Reference Plants*. Report of the Second FAO/IAEA Research Coordination Meeting, Vienna, Austria, 12—16 March 2001.
- IAEA, 2003. *Analytical Quality Control Service*. Reference Materials Catalogue 17. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- ICRP67, 1993. *Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides*. Part 2. Ingestion Dose Coefficients, Annals on the ICRP, Publica-

- tion 67. International Commission on Radiological Protection, Oxford, Pergamon Press.
- ICRP69, 1995. Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides. Part 2. Ingestion Dose Coefficients, Annals on the ICRP, Publication 69. International Commission on Radiological Protection, Oxford, Pergamon Press.
- Isam Salih M.M., Pettersson H.B.L., Lund E., 2002. *Uranium and thorium series radionuclides in drinking water from drilled bedrock wells: Correlation to Geology and Bedrock radioactivity and dose estimation*. „Radiation Protection Dosimetry” 102 (3): 249—258.
- Ivanovich M., Harmon R.S., ed., 1982. *Uranium Series Disequilibrium, Applications to Environmental Problems*. Oxford, Clarendon Press.
- Johnston A., Martin P., 1997. *Rapid analysis of ^{226}Ra in waters by γ -ray spectrometry*. „Applied Radiation and Isotopes” 48: 631—638.
- Johnstone R.A.W., Rose M.E., 2001. *Spektrometria mas: podręcznik dla chemików i biochemików*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Kahn B., Rosson R., Chantrell J., 1990. *Analysis of ^{228}Ra and ^{226}Ra in public water supplies by a γ -ray spectrometer*. „Health Physics” 59: 125—131.
- Kim Y., Kim C., Lee J., 2001. *Simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{210}Pb in groundwater and soil samples by using the liquid scintillation counter-suspension gel method*. „Applied Radiation and Isotopes” 54: 275—281.
- Kłós B., 2002a. *Procedura PAW dopasowująca krzywą rozpadu radonu do punktów eksperymentalnych*. PAW — Physics Analysis Workstation. CERN, informacja własna.
- Kłós B., 2002b. *Procedura PAW dopasowująca krzywą rozpadu radu do punktów eksperymentalnych*. PAW — Physics Analysis Workstation. CERN, informacja własna.
- Koehler M., Gleisberg B., Niese S., 2000. *Investigation of the soil-plant transfer of primordial radionuclides in tomatoes by low-level γ -ray spectrometry*. „Applied Radiation and Isotopes” 53: 203—208.
- Koehler M., Preusse W., Gleisberg B., Schaefer I., Heinrich T., Knobus B., 2002. *Comparison of methods for the analysis of ^{226}Ra in water samples*. „Applied Radiation and Isotopes” 56: 387—392.
- Kovacs T., Bodrogi E., Somlai J., Jobbagy V., Patak G., Nemeth Cs., 2003. *^{226}Ra and ^{222}Rn concentrations of spring waters in Balaton Upland of Hungary and the assessment of resulting doses*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 258 (1): 191—194.
- Kozłowska B., 2000. *A simple method for ^{222}Rn determination in environmental water samples by the liquid scintillation technique*. 2nd Dresden Symposium on Radiation Protection „New Aspects of Radiation Measurements, Dosimetry and Spectrometry”, Germany, 10.—14.09.2000: 29.
- Kozłowska B., Dorda J., Hetman A., Zipper W., 1999b. *Presence of Radium in Radon Enriched Sudety Spring Waters*. In: *Proceedings of the XXXIV Zakopane School of Physics, Condensed Matter Studies by Nuclear Methods*. Eds. E. Gorlich, A. Pędziwiatr. 9—15 May 1999: 226—229.
- Kozłowska B., Dorda J., Kłós B., Przylibski T.A., 2005. *Radium isotopes in bottled mineral waters of Outer Carpathians, Poland*. In: *Proceedings of the*

- 2nd International Conference Radioactivity in the Environmen. Eds. P. Strand, P. Borretzen, T. Jolle. Nicea, 2—6 Oct. 2005: 99—102.
- Kozłowska B., Hetman A., Dorda J., Zipper W., 2001. *Radon enriched spring waters from the south of Poland*. „Radiation Physics and Chemistry” 61: 677—678.
- Kozłowska B., Hetman A., Zipper W., 1999a. *Determination of ^{222}Rn in natural water samples from health resorts in the Sudety mountains by the liquid scintillation technique*. „Applied Radiation and Isotopes” 51: 475—480.
- Kozłowska B., Kozak K., 2006. *Wybrane metody pomiaru radonu*. W: *Radon w środowisku życia, pracy i nauki mieszkańców Dolnego Śląska*. Red. W. Brząkała, W. Ciężkowski, K. Kaładyn, A. Miłkaszewski, T.P. Przylibski, A. Solecki, B. Wojtyszyn. Wrocław: 18—22.
- Kozłowska B., Walencik A., Dorda J., 2007b. *Natural radioactivity and dose estimation in underground water from the Sudety mountains in Poland*. „Radiation Protection Dosimetry”, doi: 10.1093/rpd/ncm380: 1—5.
- Kozłowska B., Walencik A., Dorda J., Przylibski T.A., 2007a. *Uranium, radium and ^{40}K isotopes in bottled mineral waters from Outer Carpathians, Poland*. „Radiation Measurements” 42: 1380—1386.
- Kritidis P., Angelou P., 1984. *Concentrations of ^{222}Rn in Well and Tap Waters of North-Eastern Attiki, Central Greece*. Greek Atomic Energy Commission, Nuclear Research Centre „Democritus”, Athens.
- Langmuir D., 1978. *Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits*. „Geochimica Cosmochimica Acta” 42 (6): 547—569.
- Larsen I., 1999. *Some Notes and Comments Regarding Natural and Processed Uranium Isotopes*. „Radioactivity and Radiochemistry” 11 (2): 6—10.
- Lebecka J., Chałupnik S., Michalik B., Wysocka M., Skubacz K., Mielnikow A., 1994. *Radioactivity of Mine Waters in Upper Silesia Coal Basin and its Influence on Natural Environment*. In: *5th International Mine Water Congress*. Nottingham: 657—662.
- Leyba J.D., Vollmar H.S., Fjeld R.A., Devol T.A., Brown D.D., Cadieux J.R., 1995. *Evaluation of a direct extraction/liquid scintillation counting technique for the measurement of uranium in water*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 194: 337—344.
- Lozano J.C., Fernandez F., Gomez J.M.G., 1997. *Determination of radium isotopes by BaSO_4 coprecipitation for the preparation of alpha-spectrometric sources*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 223 (1—2): 133—137.
- Macioszczyk A., 1987. *Hydrogeochemia*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- Malinowski J., 1991. *Budowa geologiczna Polski: Hydrogeologia*. Red. J. Malinowski. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- Manninen P.K.G., 1995. *A rapid method for uranium isotope ratio measurement by inductively coupled plasma mass spectrometry*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters” 201: 71—80.
- Marchacz W., 1960. *Hydrogeologia*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.

- Martin Sanchez A., Rubio Montero M.P., Gomez Escobar V., Jurado Vargas M., 1999. *Radioactivity in bottled mineral waters*. „Applied Radiation and Isotopes” 50: 1049—1055.
- Michalak J., 1997. *Krynica, Muszyna, Żegiestów, Piwniczna i okolice*. Krosno, Wydawnictwo „Roksana”.
- Mielnikow A., Skowronek J., Michalik B., 2000. *Izotopy radu w butelkowanych wodach mineralnych*. „Postępy Techniki Jądrowej” 43 (1): 15—18.
- Mietelski J.W., 1989. *P.I.M.P. — konwersacyjny program analiz widm promieniowania gamma dla komputera PC*. Kraków, Report INP No 1435/S.
- Mietelski J.W., 2003. *Spektrometria jądrowa w badaniu biodostępnych radionuklidów z „gorących cząstek typu paliwowego” w środowisku leśnym*. Praca habilitacyjna. Kraków, Instytut Fizyki Jądrowej PAN im. Henryka Niewodniczańskiego.
- Mizerski W., 2002a. *Geologia dynamiczna*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowe PWN.
- Mizerski W., 2002b. *Geologia Polski dla geografów*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowe PWN.
- Moon D.S., Burnett W.C., Nour S., Horwitz P., Bond A., 2003. *Pre-concentration of radium isotopes from natural waters using MnO₂ resin*. „Applied Radiation and Isotopes” 59: 255—262.
- Moore W.S., 1984. *Radium isotope measurements using germanium detectors*. „Nuclear Instruments and Methods” 223: 407—411.
- National Research Council, 1999. *Risk Assessment of Radon in Drinking Water*, National Academy Press, Washington, D.C..
- Nazaroff W.W., Doyle S.M., Nero A.V., Sextro R.G., 1987. *Notable water as a source of airborne ²²²Rn in U.S. dwellings: review and assessment*. „Health Physics” 52 (3): 281—295.
- Norma Branżowa BN-90/9560-05, 1991. *Wody lecznicze. Podział, nazwy, określenia i podstawowe wymagania*. „Dziennik Norm i Miar” 1991, nr 2, poz. 5, 4 kwietnia 1991.
- Nour S., El-Sharkawy A., Burnett W.C., Horwitz E.P., 2004. *Radium-228 determination of natural waters via concentration on manganese dioxide and separation using Diphonix ion exchange resin*. „Applied Radiation and Isotopes” 61: 1173—1178.
- Obrikat D., Beyerman M., Bünger Th., Viertel H., 2004. *Natural radionuclides in mineral water in Germany*. „Kerntechnik” 69: 5—6.
- Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 14 lutego 2007 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy — *Prawo atomowe*. Dz.U. nr 42, poz. 276.
- Oikari T., Kojola H., Nurmi J., Kaihola L., 1987. *Simultaneous counting of low alpha- and beta particle activities with liquid scintillation spectrometry and pulse- shape analysis*. „Applied Radiation and Isotopes” 38 (10): 875—878.
- Olko P., Waligórski M., 2001. *Metody oceny dawek*. W: *Człowiek i promieniowanie jonizujące*. Red. A. Hrynkiwicz. Warszawa.
- Osmond J.K., Cowart J.B., Ivanovich M., 1983. *Uranium Isotopic Disequilibrium in Ground Water as an Indication of Anomalies*. „Applied Radiation and Isotopes” 34 (1): 283—308.
- Pazdro Z., 1983. *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.

- Peńsko J., 1997. *Rad w środowisku wodnym*. „Postępy Techniki Jądrowej” 40: 14—29.
- Pfennig G., Klewe-Nebenius H., Seelmann-Eggebert W., 1998. *Chart of the Nuclides*. 6th edition, revised reprint. Germany, Research Center Karlsruhe (FZK).
- Pietrzak-Flis Z., 1999. *Izotopy promieniotwórcze w pożywieniu ludności Polski*. „Postępy Techniki Jądrowej” 42 (2): 18—23.
- Pietrzak-Flis Z., Kamińska I., Chrzanowski E., 2005. *Uranium isotopes in public drinking water and dose assessment for man in Poland*. „Radiation Protection Dosimetry” 113 (1): 34—39.
- Polański A., 1974. *Geochemia i surowce mineralne*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- Polański A., 1988. *Podstawy geochemii*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- Polska Norma PN-89 Z-70072, 1989. *Oznaczanie stężeń izotopów radu w wodach metodą ciekłych scyntylatorów*. Warszawa, Wydawnictwa Normalizacyjne „Alfa”.
- Przylibski T.A., 2005. *Radon, składnik swoisty wód leczniczych Sudetów*. [Praca habilitacyjna]. Wrocław. Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii.
- Przylibski T.A., 1998. *Zmiany stężeń radonu w podziemnych wodach leczniczych Świeradowa Zdroju, Sudety*. „Przegląd Geologiczny” 46 (4): 365—370.
- Przylibski T.A., Adamczyk-Lorens A., Mamont-Cieśla K., Stawarz O., Kozłowska B., Dorda J., Kłos B., Kozak K., Mazur J., Janik M., Kochowska E., 2007. *Intercomparison measurements of ^{222}Rn concentration in water samples*. „Radiation Measurements” [w druku].
- Przylibski T.A., Dorda J., Kozłowska B., 2002d. *A comprehensive study of ^{222}Rn presence in groundwaters in the Iżerskie Mountains, SW Poland*. In: *Proceedings of the 1st International Conference Radioactivity in the Environment*. Eds. P. Strand, P. Borretzen, T. Jolle. Monako, 1.—5.09.2002.
- Przylibski T.A., Dorda J., Kozłowska B., 2002a. *The occurrence of ^{226}Ra and ^{228}Ra in groundwater of the Polish Sudety Mountains*. „Nukleonika” 47: 59—61.
- Przylibski T.A., Kozłowska B., Dorda J., Kiełczawa B., 2002b. *Radon-222 and ^{226}Ra concentrations in mineralized groundwaters of Gorzanów, Kłodzko Basin, Sudeten Mountains, SW Poland*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 253 (1): 11—19.
- Przylibski T.A., Mamont-Cieśla K., Kusyk M., Dorda J., Kozłowska B., 2004b. *Radon Concentrations in Groundwaters of the Polish Part of the Sudety Mountains, SW Poland*. „Journal of Environmental Radioactivity” 75: 193—197.
- Przylibski T.A., Mamont-Cieśla K., Stawarz O., Kłos B., Dorda J., SPI Team: ... Kozłowska B., 2004a. *Polish National Intercomparison of Measurement Methods of ^{222}Rn Concentration in Waters*. In: *Prace Naukowe GIG Mining & Environment, Research Report, Quarterly Katowice 2004, NORM IV Conference Szczyrk, May 2004, Poland*.
- Przylibski T.A., Staśko S., Szczepanowski S., Modelska M., Dorda J., Kozłowska B., 2002c. *Wstępne wyniki badań koncentracji radu*

- i radonu w wodach podziemnych i powierzchniowych górnej części zlewni Kamienicy, Masyw Śnieżni, Sudety*. „Przegląd Geologiczny” 50 (5): 436—440.
- Purkl S., Eisenhauer A., 2003. *Solid-phase extraction using Empore™ Radium Rad Discs to separate radium from thorium*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 256 (3): 473—480.
- Radionuclide Data, 1997. Environmental Measurements Laboratory, U.S. Department of Energy. Section 5. Vol. I. 28th Edition.
- Radlicz-Rühlowa H., Szuster A., 1997. *Hydrogeologia i hydraulika z elementami hydrogeologii*. Warszawa, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne.
- Ramakumar K.L., Jeyakumar S., Rao R.M., Gnanayyan L., Jain H.C., 1995. *Simultaneous analysis of uranium and plutonium using thermal ionization mass spectrometry*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 190 (1): 121—136.
- Rihs S., Condomines M., Fouillac C., 1997. *U- and Th- series radionuclides in CO₂-rich geothermal systems in the French Massif Central*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 226: 149—157.
- Robkin M.A., 1987. *Terminology for describing radon concentrations and exposures*. In: *Indoor radon and its hazards*. Eds. D. Bodansky, M.A. Robkin, D.R. Stadler. Washington, University of Washington Press.
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 23 sierpnia 1994 r. w sprawie szczegółowych wymagań, jakim powinna odpowiadać dokumentacja hydrogeologiczna i geologiczno-inżynierska. Dz.U. nr 93, poz. 444.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. nr 203, poz. 1718.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 kwietnia 2003 r. w sprawie szczególnych warunków sanitarnych oraz wymagań w zakresie przestrzegania zasad higieny w procesie produkcji lub w obrocie naturalnymi wodami mineralnymi i naturalnymi wodami źródłanymi. Dz.U. nr 89, poz. 842.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz.U. nr 276, poz. 2738.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości. Dz.U. nr 80, poz. 564 i 565.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. nr 61, poz. 417.
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 16 sierpnia 1994 r. w sprawie określenia złóż wód podziemnych zaliczanych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż do kopalin podstawowych. Dz.U. nr 89, poz. 417.
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 grudnia 2001 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczanych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych. Dz.U. nr 156, poz. 1815.

- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego. Dz.U. nr 20, poz. 168.
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 lutego 2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczanych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych. Dz.U. nr 32, poz. 220.
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 21 grudnia 2006 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie złóż wód podziemnych zaliczanych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych. Dz.U. nr 246, poz. 1790.
- Sahoo S.K., Yonehara H., Kurotaki K., Fujimoto K., Nakamura Y., 2002. *Precise determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in soil samples by using thermal ionization mass spectrometry.* „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 252: 241—245.
- Saito T., Ohta T., Koike Y., Sato J., 2003. *A new analytical approach for ^{226}Ra and ^{228}Ra in environmental waters.* „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 255 (3): 535—538.
- Salih I., Bäckström M., Karlsson S., Lund E., Pettersson H.B.L., 2004. *Impact of fluoride and other aquatic parameters on radon concentration in natural waters.* „Applied Radiation and Isotopes” 60 (1): 99—104.
- Salonen L., 1993. *Measurement of low levels of ^{222}Rn in water with different commercial liquid scintillation counters and pulse-shape analysis.* In: *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992.* Eds. J.E. Noakes, F. Schönhofer, H.A. Polach. „Radiocarbon”: 361—372.
- Salonen L., Hukkanen H., 1997. *Advantages of low-background liquid scintillation alpha-spectrometry and pulse shape analysis in measuring ^{222}Rn , uranium and ^{226}Ra in groundwater samples.* „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 226: 67—74.
- Santucci P., Voigt G., 2004. *Arguments for revising radioecological transfer factors: how to improve and extend current syntheses.* ECORAD 2004 — IRSN Collection Series, Suppl. 1, vol. 39. DOI: 10.1051/jp4:20030178.
- Sarad Environmental Instruments, 2000. *Verfahren zur Bestimmung von ^{226}Ra und ^{238}U in Trinkwasser und Grundwasser durch Adsorption an SARAD—RADISK und nachfolgende Alphaspektroskopie.* RADISK Verfahrensvorschrift, Sarad GmbH, Germany Stand 09/2000.
- Schönhofer F., 1992. *Measurement of ^{226}Ra in water and ^{222}Rn in water and air by liquid scintillation counting.* „Radiation Protection Dosimetry” 45 (1/4): 123—125.
- Sill C.W., 1987. *Determination of radium-226 in ores, nuclear wastes and environmental samples by high-resolution alpha spectrometry.* „Nuclear and Chemical Waste Management” 7: 239—256.
- Sill C.W., 1987a. *Precipitation of Actinides as Fluorides or Hydroxides for High Resolution Alpha Spectrometry.* „Nuclear Chemistry Waste Management” 7: 201—210.
- Sill C.W. and Sill D.S., 1995. *Sample Dissolution.* „Radioactivity & Radiochemistry” 6 (2): 8—14.

- Silva R., Nitsche H., 1995. *Actinide Environmental Chemistry*. „Radiochimica Acta” 70/71: 377—396.
- Skwarzec B., Strumińska D.I., Boryło A., 2001. *The radionuclides ^{234}U , ^{238}U and ^{210}Pb in drinking water in Gdańsk agglomeration (Poland)*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 250 (2): 315—318.
- Skwarzec B., Strumińska D.I., Boryło A., 2003. *Radionuclides ^{210}Po , ^{234}U and ^{238}U in mineral water in Poland*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 256 (2): 361—364.
- Sokołowski J., 1990. *Geologia regionalna i złożowa Polski*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- Solecki A.T., 1997. *Radioaktywność środowiska geologicznego*. Wrocław, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego.
- Stanisz A., 1998. *Przystępny kurs statystyki*. Kraków, Wydawnictwo StatSoft Polska.
- Strzałkowski A., 1979. *Wstęp do fizyki jądra atomowego*. Warszawa, PWN.
- Stupnicka E., 1989. *Geologia regionalna Polski*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- Suksi J., 2001. *Natural uranium as a tracer in radionuclide geosphere transport studies*. (Academic dissertation). Helsinki, STUK, Finland.
- Suomela J., 1993a. *Method for determination of Radon-222 in water by liquid scintillation counting*. SSI-rapport 93-13, ISO/TC147/SC3/WG6 Work. Doc.N14. Stockholm, Swedish Radiation Protection Institute, Sweden.
- Suomela J., 1993b. *Method for determination of Radium-226 by the use of liquid scintillation counting*. SSI-rapport 93-12, ISO/TC147/SC3/WG6 Work. Doc.N10. Stockholm, Swedish Radiation Protection Institute, Sweden.
- Suomela J., 1993c. *Method for determination of uranium isotopes in water*. SSI-rapport 93-14. Stockholm, Swedish Radiation Protection Institute, Sweden.
- Surbeck H., 2000. *Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films*. „Applied Radiation and Isotopes” 53: 97—100.
- Tagami K., Uchida S., 2004. *Use of TEVA resin for the determination of U isotopes in water samples by Q-ICP-MS*. „Applied Radiation and Isotopes” 61: 255—259.
- TUKAN, 1993. *Wielokanałowy analizator amplitudy impulsów „TUKAN”*. Wersja 1.2.
- Uchida S., Tagamia K., Ruhm W., Steiner M., Wirth E., 2000. *Separation of Tc-99 in soil and plant samples collected around the Chernobyl reactor using a Tc-selective chromatographic resin and determination of the nuclide by ICP-MS*. „Applied Radiation and Isotopes” 53: 69—73.
- Ulbak K., Klinder O., 1984. *Radium and Radon in Danish Drinking Water*. „Radiation Protection Dosimetry” 7 (1—4): 87—89.
- UNSCEAR, 1993. *Sources and Effects of Ionizing Radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 1993 Report to the General Assembly, with scientific annexes.
- UNSCEAR, 2000. *Sources and Effects of Ionizing Radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with scientific annexes. Annex B: Exposures from natural radiation sources.

- UNSCEAR, 2002. *Sources and Effects of Ionizing Radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2002 Report to the General Assembly, with scientific annexes.
- Ustawa z dnia 4 lutego 1994 r. Prawo geologiczne i górnicze. Dz.U. nr 27, poz. 96.
- Veeger A.I., Ruderman N.C., 1998. *Hydrogeologic Controls on Radon-222 in a Buried Valley-Fractured Bedrock Aquifer System*. „Ground Water” 36 (4): 596—604.
- Venso E.A., Prichard H.M., Dodson C.L., 1993. *Measurement of isotopic uranium in Texas drinking water supplies by liquid scintillation with alpha-beta discrimination*. In: *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992*. Eds. J.E. Noakes, F. Schönhofer, H.A. Polach. „Radiocarbon”: 425—430.
- Vesterbacka P., Makelainen I., 2002. *Sampling of ^{210}Pb in radon-bearing drinking water*. In: *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 2001*. Eds. S. Möbius et al. „Radiocarbon”: 317—325.
- Vesterbacka P., Makelainen I., Arvela H., 2005. *Natural radioactivity in drinking water in private wells in Finland*. „Radiation Protection Dosimetry” 113 (2): 223—232. Erratum. RPD 114 (4): 556.
- Vesterbacka P., Turtiainen T., Heinävaara S., Arvela H., 2006. *Activity concentrations of ^{226}Ra and ^{228}Ra in drilled well water in Finland*. „Radiation Protection Dosimetry” 121 (4): 406—412.
- Walencik A., Kozłowska B., Wojtecki Ł., 2006a. *Preliminary study of natural radioactivity in underground water in the Silesia Voivodeship*. „Polish Journal of Environmental Studies” 15 (4A): 210—213.
- Walencik A., Kozłowska B., 2006b. *Difficulties with ^{228}Ra determination in water samples from low — energy beta spectrum component by LSC technique*. In: *LSC 2005 — Advances in Liquid Scintillation Counting, Proceedings of the 2005 International Liquid Scintillation Conference, Katowice, Poland*. Eds. S. Chałupnik, F. Schönhofer, J. Noakes. „Radiocarbon”: 229—236.
- Wallac EG&G Company, 1995. *Instrument manual: 1414 WinSpectral Liquid Scintillation Counter including WinSpectral α/β and Guardian*. Turku, Finland.
- Wang J.J., Wang C.J., Lai S.Y., Lin Y.M., 1996. *Radioactivity Concentrations of ^{137}Sc and ^{40}K in Basidiomycetes Collected in Taiwan*. „Applied Radiation and Isotopes” 49: 29—34.
- Warszyńska J., 1995. *Karpaty polskie: Przyroda, człowiek i jego działalność*. Red. J. Warszyńska. Kraków, Uniwersytet Jagielloński.
- Weber R., Esterlund R.A., Patzelt P., 1999. *Alpha-spectrometric analysis of uranium and thorium using solid-phase extraction for sample preparation*. „Applied Radiation and Isotopes” 50: 929—934.
- WHO, 2004. *Drinking water Directions, Radiological aspects*. Chapter 9. World Health Organization.
- Zaki E.E., 2002. *Electrodialysis of uranium (VI) through cation exchange membranes and modeling of electrodialysis process*. „Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry” 252: 21—30.
- Zarządzenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dnia 31 marca 1988 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego i wskaźników pochodnych określających zagrożenie promieniowaniem jonizującym. „Monitor Polski” nr 14, poz. 124.

Zarządzenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dnia 7 lipca 1995 r. „Monitor Polski” nr 35, poz. 419.

Zelensky A.V., Buzinny M.G., Los I.P., 1993. *Measurements of ^{226}Ra , ^{222}Rn and uranium in Ukrainian groundwater using ultra-low-level liquid scintillation counting*. In: *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992*. Eds. J.E. Noakes, F. Schönhofer, H.A. Polach. „Radiocarbon”: 405—411.

Beata Kozłowska

A natural radioactivity of spring waters of health resorts in the south of Poland

S u m m a r y

The publication deals with the occurrence of ^{238}U - and ^{232}Th -series radionuclides in natural groundwater from the areas of the Polish parts of the Sudety and Karpaty Zewnętrzne Mountains so as to evaluate the annual and long-term effective doses caused by these radionuclides in drinking water. In order to be able to reduce radiation exposure and avoid high doses, it is important to examine the activity levels of natural radionuclides in groundwater.

The activity concentrations of radon (^{222}Rn), radium ($^{226,228}\text{Ra}$) and also uranium ($^{234,235,238}\text{U}$) in one chosen region, Świeradów — Czerniawa health resort, were repeatedly measured in 154 intakes from 24 Sudety health resorts and 5 Karpaty Zewnętrzne health resorts. On the basis of the results, the correlations between investigated radionuclides were studied and the radiation exposure from drinking water to inhabitants and tourists was evaluated. In order to obtain accurate results and correct estimates of effective doses, particular attention was paid to the sampling of ^{222}Rn and other radionuclides. Additionally, in Świeradów — Czerniawa health resort radium and uranium isotopes were studied in reservoir rocks infiltrated by underground water. The results allowed for the calculation of transmission coefficients in rock — to water environment.

The results revealed that in Poland, the highest radioactivity in water may be found in the Sudety Mountains. The averaged activity concentrations of ^{222}Rn observed ranged from $4,2 \pm 0,4$ Bq/l to 1703 ± 55 Bq/l. In the Karpaty Mountains, radon water was not found. The activity concentrations of ^{222}Rn were up to 50 ± 5 Bq/l. The activity concentrations of ^{226}Ra isotope studied in the same intakes were from $0,010 \pm 0,001$ to $1,013 \pm 0,070$ Bq/l for the Sudety spring waters, and of ^{228}Ra from $0,03 \pm 0,01$ to $0,534 \pm 0,110$ Bq/l. For the Karpaty Mts. the observed activity concentrations of ^{226}Ra were lower, from $0,010 \pm 0,001$ to $0,49 \pm 0,14$ Bq/l, and for ^{228}Ra from $0,018 \pm 0,004$ to $0,40 \pm 0,24$ Bq/l. The activity concentrations of $^{234,235,238}\text{U}$ isotopes studied in 20 intakes in the Świeradów — Czerniawa region were most frequently one magnitude lower than the ^{228}Ra concentrations.

A new method using U/Ra-discs produced by Sarad company was examined for the easier and less expensive determination of ^{234}U and ^{238}U simultaneously with ^{226}Ra . Preliminary results show that the method may be used for low — and medium — mineralized water.

In Poland, there is a population of people who permanently use natural spring water from private intakes for daily drinking and household requirements. This group may receive nearly half ($25,6$ mS/70y) of the collective long-term effective dose due to only radium isotopes presence in drinking water. It should be noted that other radionuclides may also contribute to this dose. The equivalent doses on bone surface, due to radium intake with drinking water, are one magnitude higher.

This work constitutes the first complex study of the natural radioactivity in underground water environment in the Polish mountains.

Beata Kozłowska

Natürliche Radioaktivität der Quellgewässer in südpolnischen Kurorten

Zusammenfassung

Die vorliegende Publikation betrifft die Bedeutung von den in natürlichen Grundgewässern auf dem Gebiet der polnischen Sudeten und Karpaten auftretenden Radionukliden der Uran- und Thoriumumwandlungsreihe für die Abschätzung von jährlichen und langfristigen effektiven Strahlungsdosen, die von den Menschen samt dem Wasser eingenommen werden. Natürlicher Radioaktivitätsstand des Grundwassers muss geprüft werden, damit die Bevölkerung den erhöhten Effektivdosen nicht ausgesetzt ist.

Die Aktivitätskonzentrationen von Radon (^{222}Rn), Rad ($^{226,228}\text{Ra}$) für ein ausgewähltes Gebiet des Kurortkomplexes Świeradów — Czerniawa, wie auch von Uran ($^{234,235,238}\text{U}$) waren vielmals in 154 Wasserfassungen gemessen, die in 24 Kurorten in Sudeten und in 5 Kurorten in Außenkarpaten lokalisiert waren. Auf Grund der Ergebnisse wurden die Wechselbeziehung zwischen den einzelnen Radionukliden und die von den Menschen eingenommenen Radioaktivitätseffektivdosen berechnet. Die Grundwasserproben wurden nach den bei der Trinkwasserprobeentnahme geltenden Richtlinien entnommen. Die der Messung vom Radonisotop (^{222}Rn) dienenden Proben mussten dabei besonders vorsichtig entnommen werden, denn das Radionuklid gasförmig ist. In dem ausgewählten Gebiet Świeradów — Czerniawa wurden zusätzlich die Aktivitätskonzentrationen von Uran- und Radisotopen in dem die Wasserfassungen umgebenden Reservoirgestein bestimmt, was die Bestimmung von den Transmissionskoeffizienten an der Mediumsgrenze: Gestein — Wasser möglich machte.

Es hat sich erwiesen, dass sich die radioaktivsten Wässer in Polen im Sudeten-Gebirge befinden. Die Mittelaktivitätskonzentration von Radon schwankte zwischen $4,2 \pm 0,4$ und 1703 ± 55 Bq/l. In den Karpaten wurden keine Radonwässer festgestellt. Mittlere Werte der Radonaktivität erreichten nur 50 ± 5 Bq/l, was diese Gewässer zur radonarmen Kategorie zählen lässt. In denselben Wasserfassungen wurden auch die Aktivitätskonzentrationen von Radisotopen bestimmt. In den in Sudeten auftretenden Grundgewässern schwankte die Aktivitätskonzentration von ^{226}Ra zwischen $0,010 \pm 0,001$ und $1,013 \pm 0,070$ Bq/l, dagegen die Aktivitätskonzentration von ^{228}Ra zwischen $0,03 \pm 0,01$ und $0,534 \pm 0,110$ Bq/l. In den Karpaten waren diese Werte niedriger: für ^{226}Ra von $0,010 \pm 0,001$ bis $0,49 \pm 0,14$ Bq/l, und für ^{228}Ra ähnlich wie in den Sudeten von $0,018 \pm 0,004$ bis $0,40 \pm 0,24$ Bq/l. Für den Kurort Świeradów — Czerniawa hat man außerdem in 20 Wasserentnahmen Uranisotope ($^{234,235,238}\text{U}$) bestimmt. Ihre Aktivitätskonzentrationen waren meistens um eine Größenordnung niedriger als die Aktivitätskonzentrationen von Radisotopen.

In der Suche nach einer zeitsparenden und billigeren Methode der Aktivitätskonzentrationsbestimmung von $^{234,238}\text{U}$ und ^{226}Ra hat man die durch die Firma Sarad hergestellten, mit Mangan-dioxid überzogenen U/Ra Platten getestet. Die Testergebnisse zeigen, dass diese Methode für niedrig- und mittelmineralisierte Wässer angewandt werden kann.

In Polen gibt es zahlreiche Haushalte, in denen natürliches Grundwasser täglich gebraucht wird. Der Maximalwert der mit den im Wasser enthaltenen Radisotopen belasteten effektiven Dose beträgt 25,6 mSv/70 Jahre, was einer Hälfte des Grenzwertes entspricht. In der Dose befinden sich aber auch andere langlebige Radionuklide, die in den Organismus mit der Nahrung oder Luft aufgenommen werden. Die, mit den mit dem Wasser eingenommenen und auf die Knochenfläche einwirkenden Radisotopen äquivalenten Dosen sind über eine GröÙeordnung höher als die effektiven Belastungsdosen.

Die vorliegende Arbeit ist die erste komplexe Monografie über natürliche Radioaktivität der Berggrundwässer.

Redaktor
Barbara Todos-Burny

Projektant okładki
Beata Zadrożny

Redaktor techniczny
Małgorzata Pleśniar

Korektor
Mirosława Żłobińska

Copyright © 2009 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-1807-3

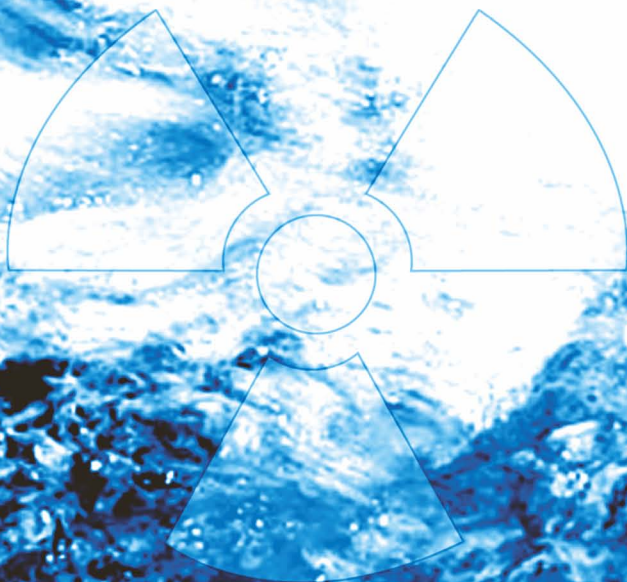
Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 16,0. Ark. wyd. 18,5.
Przekazano do łamania w listopadzie 2008 r.
Podpisano do druku w styczniu 2009 r.
Papier offset. kl. III, 90 g Cena 32 zł

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego
Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego
Druk i oprawa: EXPOL, P. Rybiński, J. Dąbek, Spółka Jawna
ul. Brzeska 4, 87-800 Włocławek



Cena 32 zł



ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-1807-3